

(12)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-500813

第3部門第3区分

(43)公表日 平成6年(1994)1月27日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	序内整理番号	F I
C 0 8 G 61/02	N L F	8215-4 J	
61/12	N L J	8215-4 J	
C 0 9 K 11/06	Z	9159-4 H	
H 0 1 L 33/00	A	7514-4 M	
H 0 5 B 33/14		8715-3 K	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁)

(21)出願番号	特願平3-514597
(86) (22)出願日	平成3年(1991)8月22日
(85)翻訳文提出日	平成5年(1993)2月24日
(86)国際出願番号	PCT/GB91/01420
(87)国際公開番号	WO92/03490
(87)国際公開日	平成4年(1992)3月5日
(31)優先権主張番号	9018698.2
(32)優先日	1990年8月24日
(33)優先権主張国	イギリス (GB)
(81)指定国	E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I T, L U, N L, S E), A U, B R, C A, F I, J P, K R, S U

(71)出願人	ケンブリッジ リサーチ アンド イノベーション リミテッド イギリス国、ケンブリッジ シービー1 2 ジェーピー ステーション ロード 13
(71)出願人	ケンブリッジ キャピタル マネージメント リミテッド イギリス国、ケンブリッジ シービー1 2 ジェーピー ステーション ロード 13
(71)出願人	リンクスペイブル リミテッド イギリス国、ケンブリッジ シービー2 1 ティーエス トリニティー レイン ザ オールド スクールズ (番地なし)
(74)代理人	弁理士 千葉 剛宏 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ルミネッセンス装置に使用する半導性コポリマー

(57)【要約】

半導性共役コポリマーは、その個々のコポリマーの形において存在するときに異なる半導体バンドギャップを持つ少なくとも2つの化学的に異なったモノマー単位を有している。コポリマー内の少なくとも2つの化学的に異なるモノマー単位の比は、コポリマーの半導体バンドギャップを制御してコポリマーの光学特性を制御するように選択されている。コポリマーは、そのルミネッセンス特性に実質的な影響を与えることなくフィルムとして製造することができ、かつ動作温度において安定であるように形成されている。半導体バンドギャップは、ルミネッセンスに励起されたときにコポリマーの量子効率を増大させ、ルミネッセンス中の放射光の波長を選択し、またはコポリマーの屈折率を選択するように空間的に変調され得る。

請求の範囲

- 個々のホモポリマー形態で存在するとき、異なる半導体バンドギャップを有する少なくとも2種の化学的に異なるモノマー単位を有する半導性共役コポリマーであって、コポリマー中の前記少なくとも2種の化学的に異なるモノマー単位割合はコポリマーの半導体バンドギャップを制御してコポリマーの光学特性を制御するように選択され、前記コポリマーはそのルミネッセンス特性に実質的に影響することなしにフィルムとして製造することができるよう形成され、作動温度で安定であることを特徴とする半導性共役コポリマー。
- ルミネッセンスのために励起されたときにコポリマーの量子効率を高めるよう半導体バンドギャップを空間的に変調したことを特徴とする請求項1記載のコポリマー。
- ルミネッセンス中に発光される光線の波長を選択するよう半導体バンドギャップを空間的に変調したことを特徴とする請求項1または2に記載のコポリマー。
- コポリマーの屈折率を選択するよう半導体バンドギャップを空間的に変調したことを特徴とする請求項1乃至3のうちのいずれかに記載のコポリマー。
- コポリマーの頃が完全に共役されていることを特徴とする請求項1乃至4のうちのいずれかに記載のコポリマー。
- モノマー単位のうちの少なくとも1つがコポリマーの頃において完全には共役されていないことを特徴とする請求項1乃至4のうちのいずれかに記載のコポリマー。
- 前記コポリマーが、前記コポリマーのビニル基のうち、ある割合のものが、フィルムの形成中、脱離に対して実質的に安定な変性基の含有により飽和されている共役ボリ（アリレンビニレン）コポリマーであり、飽和ビニル基との割合が共役程度を調整し、それによりコポリマーの半導体のバンドギャップを空間的に変調することを特徴とする請求項6に記載のコポリマー。
- ある割合のエタン基が変性基置換基を有しており、残りのエタン基の少なくとも幾つかが脱離基置換基を有しており、前駆体コポリマーは脱離基置換基の脱離により請求項7に記載のコポリマーへ転化できることを特徴とするボリ（アリレン）。

- アルコキシ基は2-メチルベンチロキシ基または2-エチルヘキシロキシ基であることを特徴とする請求項18に記載のコポリマー。
- 請求項7に記載の共役ボリ（アリレンビニレン）コポリマーを形成する方法において、酸素の実質的な不存在下である割合のエタン基が変性基を有しており、残りのエタン基のうちの少なくとも幾つかが脱離基置換基を有しているボリ（アリレン-1, 2-エタンジイル）前駆体コポリマーを加热することを含み、それにより、実質的に変性基置換基を除去することなしに、脱離基置換基の脱離を起こし、共益ボリ（アリレンビニレン）を形成することを特徴とする方法。
- 加熱を70~300°Cの温度範囲で行うことを特徴とする請求項20に記載の方法。
- 加熱を脱離炉下で行うことを特徴とする請求項20に記載の方法。
- ボリ（アリレン-1, 2-エタンジイル）前駆体コポリマーを形成する工程をさらに有し、この工程は、塩基と、変性基を有する塩基との存在下で第1モノマー成分と第2モノマー成分とを反応させることを有し、第1モノマー成分は-CH₂L'および-CH₂L'で置換された第1アリレン部分を有し、第2モノマー成分は-CH₂L"および-CH₂L"で置換された第2アリレン部分を有している（上記化學式において、L'、L"およびL"は各々、互いに同じでも異なってもよい脱離基置換基を表している）ことを特徴とする請求項20乃至22のうちのいずれかに記載の方法。
- 浴媒は水を含むことを特徴とする請求項23に記載の方法。
- 浴媒は少なくとも30重量%の変性基を有することを特徴とする請求項23に記載の方法。
- 第1工程の温度は-5°C~10°Cの範囲であることを特徴とする請求項23乃至25のうちのいずれかに記載の方法。
- 反応時間は4時間を超えないことを特徴とする請求項23乃至26のうちのいずれかに記載の方法。
- 加热前に前駆体コポリマーを精製する第2工程をさらに有することを特徴とする請求項23乃至27のうちのいずれかに記載の方法。
- 各脱離基置換基はスルホニウム塩を有することを特徴とする請求項23乃至

レン-1, 2-エタンジオール）前駆体コポリマー。

- 脱離基置換基はスルホニウム塩を有していることを特徴とする請求項8に記載のコポリマー。
- 変性基はアルコキシ基であることを特徴とする請求項7乃至9のうちのいずれかに記載のコポリマー。
- アルコキシ基がメトキシ基であることを特徴とする請求項10に記載のコポリマー。
- コポリマー類のアリレン部分は、第1成分としてバラーフェニレンを有し、第2成分として、2, 5ジメトキシバラーフェニレン、2, 5-チエニレン、2, 5-ジメチルバラーフェニレン、2-メトキシ-5-(2'-メチルベンチロキシ)-バラーフェニレンおよび2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)-バラーフェニレンよりなる群から選択された成分を有することを特徴とする請求項7乃至11のうちのいずれかに記載のコポリマー。
- バラーフェニレンは存在するアリレンの全量の少なくとも70モル%以上であることを特徴とする請求項12に記載のコポリマー。
- バラーフェニレンは285~95%の範囲の量を構成し、第2成分は2, 5-ジメトキシバラーフェニレンであることを特徴とする請求項12に記載のコポリマー。
- 90~95%の範囲の量のボリ（p-フェニレンビニレン）と、5~10%の範囲の量のボリ（2, 5-ジメチルフェニレンビニレン）とを有することを特徴とする共役半導性コポリマー。
- 少なくとも20%のボリ（p-フェニレンビニレン）と、ボリ（p-フェニレンビニレン-1-メトキシ-1, 2-エタンジイル）とよりなる共役半導性コポリマー。
- モノマー単位のうちの少なくとも1つが、コポリマーを可溶性にするようにアリレン基において可溶化基で置換されたアリレンビニレン基を有することを特徴とする請求項1乃至7のうちのいずれかに記載のコポリマー。
- 可溶化基が、炭素原子数が少なくとも4個のアルコキシ基よりなることを特徴とする請求項17に記載のコポリマー。

28のうちのいずれかに記載の方法。

- 変性基はアルコキシ基を有することを特徴とする請求項23乃至29のうちのいずれかに記載の方法。

31. アルコキシ基はメトキシ基であることを特徴とする請求項30に記載の方法。
32. コポリマー類のアリレン部分はバラーフェニレンを有する第1の成分と、2, 5ジメトキシバラーフェニレン、2, 5-チエニレン、2, 5-ジメチルバラーフェニレン、2-メトキシ-5-(2'-メチルベンチロキシ)-バラーフェニレンおよび2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)-バラーフェニレンよりなる群から選択された第2成分とを有していることを特徴とする請求項23乃至31のうちのいずれかに記載の方法。

33. モノマーのバラーフェニレンは第1工程に存在するモノマーの全量の少なくとも70モル%を有していることを特徴とする請求項32に記載の方法。

34. 請求項7に記載の共役ボリ（アリレンビニレン）コポリマーを形成する方法において、実質的に酸素の不存在下でボリ（アリレン-1, 2-エタンジイル）前駆体コポリマーを加热することを含み、エタン基の少なくとも幾つかは変性基置換基を有しており、加熱条件は、コポリマーを形成するよう変性基置換基の脱離が起こりそれによりコポリマーのある割合のビニル基が変性基置換基により飽和されたままであるように割離され、飽和ビニル基のこの割合がコポリマー中の共役程度を制御し、それによりコポリマーの半導体バンドギャップを空間的に変調することを特徴とする方法。

35. ボリ（アリレン-1, 2-エタンジイル）前駆体ボリマーはホモポリマーを有していることを特徴とする請求項34に記載の方法。

36. ホモポリマーはボリ（バラーフェニレン-1, 2-エタンジイル）ボリマー、ボリ（2, 5ジメトキシバラーフェニレン-1, 2-エタンジイル）ボリマー、ボリ（チエニレン-1, 2-エタンジイル）ボリマー、ボリ（2, 5-ジメチルバラーフェニレン-1, 2-エタンジイル）ボリマー、ボリ（2-メトキシ-5-(2'-メチルベンチロキシ)-バラーフェニレン-1, 2-エタンジイル）ボリマー、またはボリ（2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)-バラーフェニレン-1, 2-エタンジイル）ボリマーを有していることを特徴とする請求項35に記載の方法。

方法。

- 3.7. 加熱を実質的に酸の不存在下で行うことを特徴とする請求項34乃至36のうちのいずれかに記載の方法。
- 3.8. 加熱温度は200~300℃の範囲であることを特徴とする請求項34乃至37のうちのいずれかに記載の方法。
- 3.9. 加熱時間は最高12時間までであることを特徴とする請求項34乃至38のうちのいずれかに記載の方法。
- 4.0. 半導体コポリマーを製造する方法において、
 - (a) 水とアルコールとの混合物を有する溶媒中である量の第1のモノマーとある量の第2のモノマーとを反応させ、
 - (b) 反応生成物を分離し、
 - (c) 前記アルコールと同じまたは異なるアルコールに反応生成物を溶解し、
 - (d) 工程(c)の結果から共役ポリマーフィルムを形成し、工程(a)における量は、共役コポリマーにおいて半導体バンドギャップを制御してコポリマーの光学特性を制御するように選択されることを特徴とする方法。
- 4.1. ルミネッセンスのために励起したときにコポリマーの電子効率を高めるように半導体バンドギャップを空間的に変調することを特徴とする請求項40に記載の方法。
- 4.2. ルミネッセンス中に発光された光線の波長を選択するように半導体バンドギャップを空間的に変調することを特徴とする請求項40または41に記載の方法。
- 4.3. コポリマーの屈折率選択するように半導体バンドギャップを空間的に変調することを特徴とする請求項40乃至42のうちのいずれかに記載の方法。
- 4.4. 請求項33の方法から得られるコポリマー。
- 4.5. パラーフェニレンは25~95%の範囲の量を構成し、第2成分は2,5-ジメキシーパラーフェニレンであることを特徴とする請求項44に記載のコポリマー。

4.6. 第1モノマーは90~95%の範囲で存在し、コポリマーにおけるローフェニレン単位を構成し、第2モノマーは5~10%の範囲で存在し、コポリマーにおける2,5-ジメチルフェニレンビニレン、2-メトキシ-5-(2'-メチルベ

ンチロキシ)-パラーフェニレンビニレン、または2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)-パラーフェニレンビニレン単位を構成することを特徴とする請求項40または41に記載の方法から得られる共役半導性コポリマー。

4.7. 90~95%の範囲のある量のボリ(ローフェニレンビニレン)と、5~10%の範囲のある量のボリ(2-メトキシ-5-(2'-メチルベンチロキシ)-ローフェニレンビニレン)とを有することを特徴とする共役半導体コポリマー。

4.8. 90~95%の範囲の量のボリ(ローフェニレンビニレン)と、5~10%の範囲の量のボリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)-ローフェニレンビニレン)とを有することを特徴とする共役半導体コポリマー。

4.9. 請求項1乃至19または44乃至48のうちのいずれかに記載の共役ボリ(アリレンビニレン)コポリマーを組み入れたエレクトロルミネッセンス装置。

5.0. 請求項20乃至43のうちのいずれかに記載の方法により得た共役ボリ(アリレンビニレン)コポリマーを組み入れたエレクトロルミネッセンス装置。

5.1. ホモポリマー形態で存在するとき異なる半導体バンドギャップを有する少なくとも2種の化学的に異なるモノマーを有する半導性共役コポリマーの用途であって、コポリマー中の割合少なくとも2種の化学的に異なるモノマーの比は、コポリマーの半導体バンドギャップを制御して、コポリマーのルミネッセンス特性に依存する用途において、コポリマーの光学特性を制御するように選択され、上記コポリマーはそのルミネッセンス特性に実質的に影響することなしに薄フィルムとして製造することができるようになる。形成され、作動温度で安定であることを特徴とする半導体共役コポリマーの用途。

明細書

発明の名称

ルミネッセンス装置に使用する半導性コポリマー

発明の分野

本発明はルミネッセンス装置、特にエレクトロルミネッセンス装置に使用する半導性コポリマーに関する。

発明の背景

ある共役ポリマーが一重項状態の励起子(singlet exciton)の放射崩壊(radiative decay)の比較的高い電子効率を示すことが明らかになった。これらの共役ポリマーのうち、ボリ-ローフェニレンビニレン(PePV)は、溶液処理可能な前駆体ポリマーを介して製造することができ、それ自身、加工し難く且つ処理容易ではないが、前駆体ポリマーよりなる製造したままのフィルムの熱硬化により高品質の薄フィルムの形態で製造することができる。この一般的な合成方法の詳細は、「前駆体経路(Precursor route)」ボリ(ローフェニレンビニレン):ボリマーの評価および電子特性の測定(O. D. C. ブラッドリ(Bradley)著、J. Phys. D: Applied Phys.、20、1389 (1987))および「2つの異なるスルフォニウム(sulphonium)塩前駆体ポリマーから製造されたボリ(ローフェニレンビニレン)の分光および循環(cyclic)ポルタメトリー研究」(J. D. ステンガースミス(Stenger-Smith)、R. M. レンズ(Lenz)およびG. ウェグナー(Wegner)著、Polymer 30、1048 (1988))に示されている。ホトルミネッセンス(PL)の測定は、例えば、「共役ポリマーの光学的研究」(R. H. フリエンド(Friend)著、J. Molecular Electronics. 4, 37 (1988))および「共役ポリマーにおける光励起」(R. H. フリエンド(Friend)、D. D. C. ブラッドリ(Bradley)およびP. D. タウンセント(Townsend)、J. Phys. D 20, 1367 (1987))により報告されている。我々の先の国際特許出願第PCT/6890/00534(公開第PCT/WO90/13148)においては、PPVのフィルムが、エレクトロルミネッセンス(EL)を示す構造において放射層として有用であるものと開示されている。この構造体はフィルムの活性(すなわち、発光)領域のいずれかの側から電子およびホールを注入することを必要としており、種々の金属接触層を使用することができる。サンドイッチ状構造体では、該層の平面からの発光のために、これらの層のうち

の1つが半透明であるべきである。

この種類のポリマーをEL構造体における発光層として使用する利点を挙げると、次の点(a)、(b)、(c)がある。

(a) 面積の大きい構造体が製造容易である。前駆体ポリマーの溶液処理には、好適な方法である溶液からのスピンドルコートィング、浸漬コートィングを含めて、種々の方法が利用可能である。

(b) ポリマーフィルムが加工し難いことにより、所望の強度、耐熱劣化性、放電露による劣化に対する耐性、再結晶化および収縮のような構造変化に対する耐性、およびイオンのマイグレーションに対する耐性が得られる。

(c) 電荷および/またはスピinn搬送(charges and/or spin-carrying)欠陥の低い密度を有するホルミネッセンスについての特性が本的に良好である。しかしながら、励起状態の放射崩壊についての電子取引が、非放射崩壊中心へのそれらのマイグレーションにより低下されるといういくつかの証拠がある。例えば、「光励起ボリ(ローフェニレンビニレン)における放射および非放射再結合過程」、O. D. C. ブラッドリ(Bradley)、R. H. フリエンド(Friend)、K. S. ワング(Wong)、M. ヘイズ(Hayes)、H. リンデンベルガー(Lindenberger)およびS. ロス(Roth)、Springer Solid State Sciences. 76, 107 (1987)および「前駆体経路ボリ(ローフェニレンビニレン)における光誘起ルミネッセンス光吸収(quenching)」、D. D. C. ブラッドリ(Bradley)およびR. H. フリエンド(Friend)、J. Phys. CM 1, 3671 (1987)を参照。

発明の概要

本発明は、これらの難点を克服するEL構造体における発光層として使用するポリマーを提供する。

本発明の一局面によれば、個々のホモポリマー形態で存在する場合には異なる半導体バンドギャップを有する少なくとも2つの化学的に異なるモノマー単位を有し、これらの2つの化学的に異なるモノマー単位のコポリマー中における割合がコポリマーの半導体バンドギャップを制御してコポリマーの光学特性を制御するように選択され、このコポリマーがルミネッセンス特性に実質的に影響するこなくフィルムとして製造されるようになる。形成され、このコポリマー

が動作温度で安定である半導性共役コポリマーが提供される。

動作温度はコポリマーの用途により決まる。代表的には、ルミネッセンス発色にコポリマーを使用する場合、動作温度が固相温度または室温であることを必要とする。好ましくは、コポリマーの安定性は0~150℃の範囲、より好ましくは77Kまでの範囲の動作温度まで及ぶ。好ましくは、コポリマー中のモノマー単位はアリレンビニレン(arylene vinylene) 単位である。

半導体は、印加電場に応じてその中を移動することができる荷電励起を受け入れることができる物質である。荷電励起は、負に荷電されれば、伝導帯状態(電子化学の言葉では、最低空分子軌道、LUMOs)、または正に荷電されれば、価電子帯状態(最高被占分子軌道、HOMOs)である(あるいはこれらの状態から得られる)状態において半導体に蓄えられる。半導体バンドギャップは価電子帯と伝導帯との間(またはHOMOからLUMOまで)のエネルギー差である。

本類は主として、物質がポリマー鎖の化学的に異なる領域で構成されるコポリマーに関する。電子状態(分子軌道)の便利な説明は、波動関数が一化学種の鎖のある領域に実質的に局在化されると言うことである。半導体バンドギャップを局所的に定めること、すなわち、HOMOおよびLUMO波動関数が実質的に限定されるポリマー鎖の特定な配列におけるHOMOとLUMOとの間のエネルギーギャップとして定めること、が有益である。一化学種の領域と他の領域との間にHOMOからLUMOまでのギャップの変化を見出すことを期待することができる。これをバンドギャップの空間変調と称することができる。

本発明者は、コポリマーの半導体バンドギャップを変調することによって、ルミネッセンスのために励起したときにコポリマーの量子効率を高めることができると見出した。ルミネッセンスの量子効率は、励起状態当たりの放出光子として定義することができる。ホタルミネッセンスの場合、これは吸収された光子あたりの放出光子とされる。エレクトロルミネッセンスの場合、これは構造中に注入された電子あたりの放出光子として定められる。

また、本発明者達は、半導体バンドギャップを制御してルミネッセンスの間に放出される放射光の波長を制御することができることを見出した。これにより、ポリマーから放出される光の色を制御するという非常に望ましい特徴が得られる。

他の局面においては、本発明は、(a) 水とアルコールとの混合物を有する培養液中で、ある量の第1モノマーと、ある量の第2モノマーとを反応させ、(b) 反応生成物を分離し、(c) 反応生成物を上記第1アルコールと同じまたは異なるアルコールに溶解し、(d) 工程(c) の結果から共役ポリマーを形成し、工程(a)における量は、共役ポリマー中の半導体バンドギャップを制御してコポリマーの光学特性を制御するように選択されることを含む半導性コポリマーを製造する方法を提供する。

工程(a)は好ましくは塩基の存在下で行う。

また、本発明は、上記において定義した共役ポリ(アリレンビニレン)コポリマーを形成する方法において、実質的に酸素の不存在下でポリ(アリレン-1,2-エタンジル(ethanediyl))前駆体コポリマーを加熱する工程を有し、ある割合のエタンジル基が活性基置換基を有しており、残りのエタンジルの少なくとも幾つかが脱離基(leaving group)置換基を有しており、それにより実質的に活性基置換基が脱離されることなしに、脱離基置換基の脱離が起こって共役ポリ(アリレンビニレン)コポリマーを形成することを含む共役ポリ(アリレンビニレン)コポリマーを形成する方法を提供する。

共役ポリ(アリレンビニレン)コポリマーの共役程度はコポリマーのアリレン成分および活性基の適切な選択により適切に変えることができる。例えば、電子供与性置換基を組み入れたフェニレン部分またはエネルギーにおいてフェニレンより低い酸化ボテンシャルを有するアリレン部分が、対応する置換されていないアリレン部分と比較して、活性基を優先的に組み入れることが見出されている。かくして、活性基を組み入れることにより飽和されたビニル基の割合をアリレン部分の置換基の選択によって制御することができ、同時にコポリマーの共役程度を調整することができる。コポリマーの共役程度はコポリマーのπ-π*バンドギャップに影響する。従って、適切な反応成分を選択してバンドギャップを変調することができる。この特性は、例えば、舒適な実施例についてより詳細に説明するように、エレクトロルミネッセンス発色の構成に利用し得る。

さらなる局面においては、本発明は、ある割合のエタンジル基が活性基置換基を有しており、残りのエタンジルの少なくとも幾つかが脱離基置換基を有しており、上

また、本発明者達は、半導体バンドギャップがコポリマーの屈折率に影響を与える一要因であることを見出した。

一局面においては、コポリマーの鎖は完全に共役されている。さらなる局面においては、モノマー単位のうちの少なくとも一つはコポリマーの鎖において完全には共役されていない。コポリマーが、フィルムとして製造した場合に、2つの化学的に異なるモノマー単位を有することは本発明の重要な特徴であることは明らかである。これは、異なるモノマー単位を選択された割合において有する適切な前駆体コポリマーを転化するか、あるいは前駆体ポリマーの共役コポリマーへの転化程度を調整することによって達成することができる。ここで使用する共役ポリマーはすべて半導体の例であり、鎖の綴り直し単位の調整によりバンドギャップがある程度制御される。しかしながら、コポリマーのうち幾つかのものを形成するのには非共役ポリマーの幾つかの単位を混入するのが有用であることもわかった。この場合、鎖の非共役部分が非常に大きいギャップ半導体として機能するだろうから、ここで見出される動作条件下で、この非共役部分は絶縁体として挙動するだろう。すなわち、鎖のこのような領域に電荷が殆どまたは全く蓄えられないか、あるいは電荷がこの領域を通って殆どあるいは全く移動しないだろう。この場合、全体としてこの物質は、鎖の半導性領域(共役された領域)をすっかり通り試料の大部分を通る通路があるかぎり、まだ半導体として機能するだろう。このような通路が存在する閾値をパーコレーション(percolation)閾値と称し、この閾値は、通常、非絶縁材の20%体積分率の領域に見出される。本明細書では、すべてのこのこのようなコポリマーはパーコレーション閾値をかなり上回っており、半導体と称することができる。

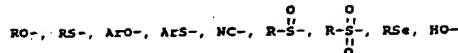
舒適な実施例においては、本発明は、薄いエレクトロルミネッセンスフィルムとして形成することができる共役ポリ(アリレンビニレン)コポリマーであって、このコポリマーのある割合のビニル基が、フィルムの形成中に脱離(elimination)に対して実質的に安定である活性基の介在によって飽和されており、それにより飽和ビニル基のこの割合が共役の程度を調整し、それによりコポリマーの半導体(π-π*)バンドギャップを制御する共役ポリ(アリレンビニレン)コポリマーを提供する。

記のように、脱離基置換基を脱離することにより共役ポリ(アリレンビニレン)コポリマーへ転化可能であるポリ(アリレン-1,2-エタンジル)前駆体コポリマーを提供する。

また、本発明は、脱離基置換基の脱離程度を制御してコポリマーのバンドギャップを制御し、得られたコポリマーフィルムのルミネッセンスの色およびルミネッセンスの量子効率の両方を定める、前駆体をそのコポリマーへ転化する方法を提供する。

さらなる局面においては、上記のポリ(アリレン-1,2-エタンジル)前駆体コポリマーを形成する方法であって、塩基と活性基を有する溶媒との存在下で第1モノマー成分と第2モノマー成分とを反応させる工程を有し、第1モノマー成分が-C_nH_{2n+1}および-C_nH_{2n+1}⁺で置換された第1アリレン部分を有し、第2モノマー成分が-C_nH_{2n+1}および-C_nH_{2n+1}⁺で置換された第2アリレン部分を有する(L¹、L²、L³およびL⁴)が各々互いに同じでも異なってもよい脱離基置換基を有している)ポリ(アリレン-1,2-エタンジル)前駆体コポリマーを形成する方法が提供される。この方法は共役ポリ(アリレンビニレン)コポリマー形成の第1の工程を構成する。

活性基の機能は、コポリマー鎖のビニル基の飽和によりポリ(アリレンビニレン)コポリマーの共役を妨げることである。かくして、活性基がこの機能において好首尾であるためには、この活性基はポリ(アリレンビニレン)コポリマーの形成中には離脱に耐して比較的の安定でなければならない。代表的な活性基としては、下記のものがある。



舒適な活性基はC₆H₅-アルコキシ基であり、より好ましくは、メトキシ基である。

ポリ(アリレン-1,2-エタンジル)前駆体コポリマーは、塩基と活性基を有する溶媒との存在下で第1モノマー成分と第2モノマー成分とを反応させるこ

とによって第1の工程において形成し得、この際、第1モノマー成分は $-CH_2-$ 、 L' および $-CH_2-L'$ で置換された第1アリレン部分を有し、第2モノマー成分は $-CH_2-L'$ および $-CH_2-L'$ で置換された第2アリレン部分を有する (L' 、 L' 、 L' および L' が各々互いに同じでも異なってもよい脱離基置換基を表している)。

ポリ(アリレン-1, 2-エタンジル)前駆体コポリマーを形成する工程においては、浴媒は好ましくは水も含有する。かくして、水性浴媒の場合、変性基は水層性和極性浴媒/試薬として存在しなければならない。変性基がアルコキシである場合、対応する浴媒または浴媒成分は、従って、アルコールである。好ましくは、浴媒は少なくとも30重量%の変性基を有する。より好ましくは、浴媒は水:メタノールであり、その比は1:1またはそれ以下である。変性基は、前駆体コポリマーの形成中、あるいは前駆体コポリマーの置換反応により選択的に導入し得る。

脱離基の種類の特定は、第1および第2モノマー成分が塩基の存在下で互いに反応し得れば、且つポリ(アリレン-1, 2-エタンジル)前駆体コポリマーの脱離基置換基を加熱で脱離し得れば、特にクリティカルではない。代表的な脱離基としては、一般に、非塩基性対アニオンを有するオニウム塩(onium salt)がある。スルホニウム塩、ハロゲン化物、スルホン酸塩(sulphonates)、リン酸塩(phosphate)、またはエステルが脱離基の適当な例である。好ましくは、テトラヒドロオキシウム塩(tetrahydrothio phenium salt)のようなスルホン酸塩を使用する。

この明細書全体にわたって、用語アリレンとは、その範囲にヘテロアリレンを含むアリレンおよび複合構造を含む1つより多い環構造を有するアリレンのすべての種類を含むものである。

コポリマー組には、少なくとも2つのアリレン部分が存在しており、これらのアリレン部分は置換または非置換アリレンまたはヘテロアリレン部分である。適当な置換基としては、アルキル、O-アルキル、S-アルキル、O-アリール、S-アリール、ハロゲン、アルキルスルfonyl(alkyl sulphonyl)およびアリールスルfonyl(aryl sulphonyl)がある。好適な置換基としては、メチル、

メトキシ、メチルスルfonyl(methyl sulphonyl)およびブロモ(bromo)があり、アリレンは対称に置換し得る。本発明のより好適な実施例では、コポリマーのアリレン部分のうちの1つは未置換であり、バラーフェニレン、2-メチルアリレン(thienylene)、2-メチルメチル-バラーフェニレン、2-メトキシ-5-(2'メチルペニチロキシ)methylpenyloxy)-バラーフェニレン、および2-メトキシ-5-(2'エチルヘキシロキシ)ethylhexyloxy)-バラーフェニレンよりなる群から選択される。より好ましくは、バラーフェニレン部分は、少なくとも70モル%のPPV前駆体モノマー単位の反応により形成される前駆体コポリマーの転化から生じる量において、コポリマー組に存在する。

特に共役ポリアリレンビニレンコポリマーを形成する方法については、好ましくは70~300℃の温度範囲で加熱することによりこの方法を行うことができる。この加熱は実質的に酸素の不存在下、例えば、一極またはそれ以上の不活性ガス雰囲気下等の不活性雰囲気下または真空下で行われる。

前駆体コポリマーを形成する工程においては、反応温度および反応時間のある範囲が可能である。反応温度は主として、浴媒が液体である温度範囲により制限され、代表的には、-30℃から+70℃まで、好ましくは-30℃から+30℃まで、より好ましくは-5℃から+10℃まで変化し得る。反応時間は代表的には、温度および反応成分に応じて1分と1日との間であり、好ましくは多くて4時間である。前駆体コポリマーが形成されると、必要に応じて、このコポリマーを、例えば、非塩基性対アニオンの塩による沈殿(すなわち、アニオン交換)によって精製する。好ましくは、前駆体コポリマーを、水または水-アルコール混合物のような適切な浴媒に対して透析させる。反応に使用する塩基の選択は、浴媒に可溶であれば、特にクリティカルではない。代表的な塩基は、I/II族金属の水酸化物またはアルコキシド誘導体を含み、モノマー1モルあたり0.7~1.3モル当量の比で存在するのがよい。好ましくは、リチウム、ナトリウムまたはカリウムの水酸化物をモノマーと等モルの割合で使用する。

さらなる実施例においては、コポリマーのモノマー単位のうちの少なくとも1つは、コポリマーを可溶性にするようにアリレン組において可溶化基で置換され

たアリレンビニレン単位を有する。この目的で任意の公知な可溶化基を使用し得る。コポリマーが水に可溶であるべき場合、荷電可溶化基が好適である。可溶化基は代表的には炭素原子数が少なくとも4個のアルコキシ基よりなる。このアルコキシ基は分岐鎖のものでも直鎖のものでもよく、好ましくはコポリマー組の充填(packing)を中断するようアリレン間に無対称を導入する。好ましくは、アルコキシ基は2-メチルペニチロキシまたは2-エチルヘキシロキシ基である。メトキシ基のようなさらなるアルコキシ基が可溶化基に対してパラ位置で置換されてもよい。

コポリマーを可溶性にすることにより、コポリマーを浴媒中で処理し得ると言葉利点が得られる。従って、半導体バンドギャップを調整するようにモノマー単位を選択した浴媒処理可能な共役コポリマーが得られる。この観察において、コポリマーの量子効率を高めることができ、ルミネッセンス中に放出される光の波長を選択することができる。

さらなる局面においては、本発明は共役ポリ(アリレンビニレン)コポリマーを形成する方法を提供する。この方法は、実質的に酸素の不存在下でポリ(アリレン-1, 2-エタンジル)前駆体ポリマーを加熱することを含み、この際、エタン基の少なくとも2つが変性基置換基を有しており、加熱条件は変性基置換基の置換が起こってコポリマーを形成するように制御され、それによりコポリマーの約合のビニル基が変性基置換基により飽和されたままであり、飽和ビニル基の割合がコポリマーの共役程度を調整し、それによりコポリマーの半導体バンドギャップを調整する。

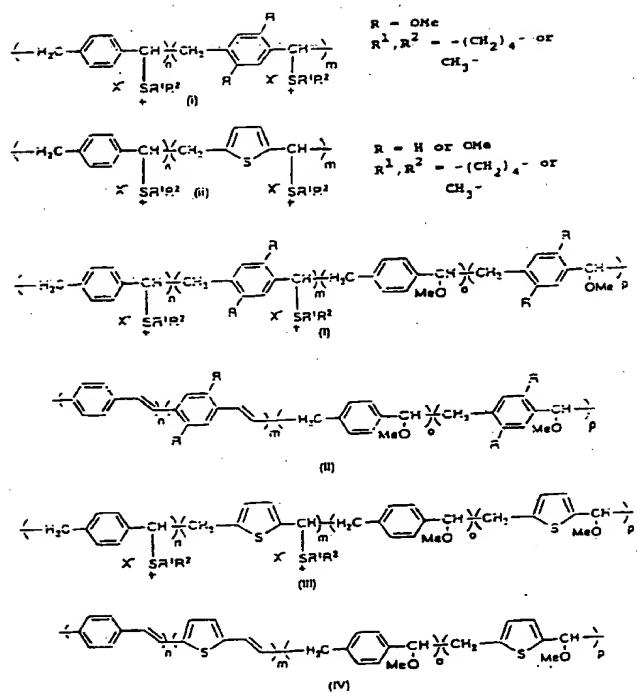
本発明のこの局面においては、前駆体ポリマーが形成され、それにより実質的にすべての脱離基が変性基によって置換される。前駆体ポリマーを形成する適切な方法は、トキト(Tokito)著の「ポリマー」(1990)、31巻、1137頁に見られる。周囲温度において実質的に安定な変性基で脱離基を置換することにより、比較的耐久性のよい前駆体ポリマーが形成される。代表的な変性基の例は上記説明で述べてある。有利には、変性基はアルコキシ基、好ましくはメトキシ基である。

有利には、前駆体ポリマーはホモポリマー、好ましくは、ポリ(バラーフェニレン)(paraphenylene)-1, 2-エタンジル(ethanediyl)コポリマー、ポリ

(2-メトキシ-バラーフェニレン-1, 2-エタンジル)ポリマー、またはポリ(チエニレン(thienylene)-1, 2-エタンジル)ポリマーよりなる。ホモポリマーから変性基を部分脱離することによりコポリマーを生じる。

コポリマーへの転化程度を制御することにより、コポリマー中の共役程度が制御される。従って、これによりコポリマーの半導体バンドギャップを調整する他の手段が得られる。前駆体ポリマーの加熱は好ましくは実質的に酸の不存在下で行う。酸が存在すると、全共役ポリマーへの転化が起こる傾向がある。加熱温度および加熱時間を制御することにより、コポリマーへの転化度を制御し、それによりコポリマーの半導体バンドギャップを調整することが可能である。かくして、加熱条件を制御することによって、物質のルミネッセンス中に放出される光の波長を選択し得る。共役コポリマーの転化が多ければ多いほど、波長の赤方偏移が大きくなる。このように、青色から赤色まで発光の色を調整することが可能である。好ましくは、加熱温度は200~300℃の範囲であり、好ましくは加熱時間は最高12時間までである。

特表平6-500813 (6)



フォトミネッセンス研究から、またホモポリマーに説明される反応から得られる。例えば、ジメトキシ-PPVはメトキシ変性基を有する前駆体ポリマーから調製される。このポリマーは、文献(T.モミイ(Honii)、S.トキト(Tokito)、T.ツヅイ(Tetsuzi)およびS.サイトウ(Saito)のChem. Letters(1988)、1201)に従って、クロライドアニオンをp-トルエンスルホネートアニオンと交換し、次いでこの物質とメタノールと反応させることによってスルファンニウム変性基を有する前駆体ポリマーから調製される。置換反応が、ジメトキシ-PPV前駆体ポリマーに起こるようアニオンを交換することが必要ではないことが本発明者達によって認められた。また、PPVのスルファンニウム前駆体ポリマーとメタノールとの反応が非常に速い速度で起こることも本発明者達によって見出された。使用して、本発明の経過な実施例の方法により調製された前駆体コポリマーは一般式(I)および(III)の構造により良好に表すことができる。

第3に、前駆体ポリマーをメトキシ変性基で化粧する通常方法は酸性条件下で加热することによる。本発明の方法では、熱処理を単独で使用することが好ましい。というには、これによりメトキシ変性基が一部脱離されずに残り、かくして一般式IIおよびIVで記載のように共役物質を分離して分離セグメントにするからである。この解決策および方法は技術的著しい進歩を表している。この方法により調製された厚フィルムはメトキシ変性基の損失に対して安定である(例えば、2時間加热された厚フィルムは24時間加热された厚フィルムと同様な特性を有していた)。これは1Rおよび紫外線/可視光線(UV/VIS)分光分析によって証明される。

第4に、水/アルコール混合物の使用は、重合中、溶媒として単に水を使用した場合と比較して両モノマー単位の反応速度を高める。これは実施例1およびレンズ(Lenz)により述べられた例における残りの未反応塩基を中和するのに必要な酸の量を比較することによって立証される。

最後に、水溶液とは対照的に、メタノール溶液から溶媒成形されたフィルムの品質ははるかに優れており、容易に再生可能であり、エレクトロミネッセンス装置においてより高い光出力を生じる。フィルムの品質はデックタック(Dek Tak)プロフィロメトリ(profilometry)によって測定した。

前ページの構造式を参照すれば、種類(i)のコポリマーは、「導電性、沃素ドープコポリ-(フェニレンビニレン) 誰 J.-C. -C. ハン (Jian - C. Han) および R.M. レンズ (Lenz) および F.E. カラチ (Karasz)、Polym. Commun. 28、261 (1987) および「ジアルコキシフェニレン単位を有する導電性、沃素ドープアリレンビニレンコポリマー」、R.M. レンズ (Lenz)、C.-C. ハン (Han) および M. ラックス (Lux)、ポリマー、30、1041 (1989) に記載のように、レンズ (Lenz) 達により、2つのモノマー単位のテトラヒドロオクタフェニウム(tetrahydrothiophenium)塩から調製されたものである。種類(ii)のコポリマーは、「ポリ(1,4-フェニレンビニレン) (phenylenevinylene) -co-2,5-チエニレンビニレン (thienylenevinylene)」の合成および導電率、R.-K. Shim、R.M. レンズ (Lenz) および J.-I. ヒン (Hin)、Makromol. Chem. 190、389 (1989) に記載のようにレンズ (Lenz) 達により2つのモノマー単位のテトラヒドロオクタフェニウム塩から調製されたものであり、K.Y.A. ジエン (Jen)、R.L. エルセンバウマー (Eisenbaumer)、L.H. シャクレット (Shacklette) (アライド社) の PCT国際出願公開第W0 8800 954 に述べられている。これらのコポリマーはレンズ (Lenz) により調製された最終生成物の中間体として製造されており、これらの最終生成物は導電率測定を行うことができるよう強い酸化剤(oxidant)が多量にドープされている。これらの中间体はそれ自身臭味あるものではなかった。

さらに、これらのコポリマーは水性反応条件下で調製された。レンズ達で調製された物質と、本発明の経過な実施例の方法で調製された物質と直接比較した結果、これらの物質は多くの理由で異なっていた。

第1に、水/アルコール混合物を溶媒として使用することにより、最終のコポリマーにおいて観察される各モノマーの断片の相対比率をより良好に制御し得る。これは1R分光およびミクロ分析により認められる。

第2に、本発明の方法に水/アルコールを使用することにより、スルファンニウム(sulphonium)脱離塩をアルコールで選択的に置換し得る。これは活性化フェニレン環(例えば、ジメトキシ置換フェニレン環に付いたベンジル炭素(benzyl carbon))のところでより高い速度で起こる。このオプションはレンズの方法には利用可能ではない。置換の証拠は核磁気共鳴(NMR)、赤外(IR)および

下記において、前駆体および共役コポリマー両方の構造におけるPPV、ジメトキシ-PPV、PTV、ジメチル-PPV、2-メトキシ-5-(2'メトキシベンチロキシ)-PPV および 2-メトキシ-5-(2'エチルヘキシロキシ)-PPVモノマー単位の比を参考すると、これらの比は初期の重合反応に使用される対応のモノマー単位の量により定められる。

本発明を良く理解し、且つ本発明をいかに実施し得るかを示すために、添付図面を例として参考して以下に説明する。

図面の簡単な説明

第1図は可溶の前駆体を經て調製されるコポリマーを製造する方法の施工工程の例を示す図である。

第2a図は主成分としてのPPVおよびDMeOPPVのコポリマー、並びに真空中、220℃で2時間、転化したときのジメチル-PPV(DMeOPPV)のスピントート薄膜フィルムについての吸収スペクトルを示すグラフである(曲線aはPPVホモポリマーであり、曲線bは95% PPV-5% DMeOPPVであり、曲線cは90% PPV-10% DMeOPPVであり、曲線dは85% PPV-15% DMeOPPVであり、曲線eは80% PPV-20% DMeOPPVであり、曲線fは70% PPV-30% DMeOPPVである)。

第2b図は酸の存在下220℃で2時間、転化したときのジメトキシ(dimethoxy)-PPVのスピントート薄膜フィルムについての吸収スペクトルを示す図である。

第3a図および第3b図は、それぞれ1:9のモル比のジメトキシ-PPVおよびPPVモノマー単位から調製され、真空中220℃で2時間、転化されたコポリマーの薄いスピントートフィルムおよび厚い溶媒成形フィルムについての発光スペクトルを示すグラフである。

第4a図および第4b図は、それぞれ1:4のモル比のジメトキシ-PPVおよびPPVモノマー単位から調製され、真空中220℃で2時間、転化されたコポリマーの薄いスピントートフィルムおよび厚い溶媒成形フィルムについての発光スペクトルを示すグラフである。

第5a図および第5b図は、それぞれPPVおよびジメトキシ-PPVのホモポリマーのホトミネッセンススペクトルを示すグラフである。

第6a、bおよびcはそれぞれPPVのホモポリマーと、19:1および9:1

のモル比のPPV およびPTV モノマー単位からそれぞれ製造され、真空中 220°Cで2時間、転化されたPPV およびPTV のランダムコポリマーについての吸収スペクトルを示すグラフである。

第7a図、第7b図および第7c図は、それぞれPPV のホモポリマー、19:1 のモル比のPPV およびPTV モノマー単位から製造されたコポリマー、9:1 のモル比のPPV およびPTV モノマー単位から製造されたコポリマーの厚い自由流延成形フィルムについてのホタルミネッセンス発光スペクトルを示すグラフである。

第8a図、第8b図および第8c図は、それぞれ、PPV のホモポリマー、19:1 および9:1 のモル比のPPV およびPTV ジメチルモノマー単位からそれぞれ製造され、真空中 220°Cで2時間、転化されたPPV およびジメチルPPV のランダムコポリマーのスピニコート膜フィルムの吸収スペクトルを示すグラフである。

第9a図、第9b図および第9c図はそれぞれPPV のホモポリマー、19:1 のモル比のPPV およびジメチルPPV モノマー単位から製造されたコポリマー、および9:1 のモル比のPPV およびジメチルPPV モノマー単位から製造されたコポリマーの厚い自由流延成形フィルムのホタルミネッセンス発光スペクトルを示すグラフである。

第10a図、第11a図および第12a図はそれぞれPPV と、9:1 のモル比のPPV およびジメチルキシPPV モノマー単位から製造されたコポリマーと、9:1 のモル比のPPV およびチエニレンビニレンモノマー (thiacylene vinylene monomer) 単位から製造されたコポリマーとの複合フィルムの電流/電圧特性を示すグラフである（これらのポリマーフィルムはスピニコートされ且つ真空中 220°Cで2時間、転化されたものであって、酸化アルミニウムのホール注入用電極およびアルミニウムの電子注入用電極を有している）。

第10b図、第11b図および第12b図はそれぞれPPV と、9:1 のモル比のPPV およびジメチルキシPPV モノマー単位から製造されたコポリマーと、9:1 のモル比のPPV およびチエニレンビニレンモノマー単位から製造されたコポリマーとの複合フィルムについてのルミネッセンス/電流関係を示すグラフである（これらのポリマーフィルムはスピニコートされ且つ真空中 220°Cで2時間、転化されたものであって、酸化アルミニウムのホール注入用電極およびアルミニウムの電子注入用電極を有している）。

第20図は ITO被覆ガラスの基板上に真空中 220°Cで12時間転化し、カルシウムを陰極とした場合の、90:10 w/w 比のPPV および NMP-PPV モノマー単位から製造されたPPV および NMP-PPV のランダムコポリマーの複合フィルムの電流/電圧特性を示すグラフである。

第21図は ITO被覆ガラスの基板上に真空中 220°Cで12時間転化し、カルシウムを陰極とした場合の、90:10 w/w 比のPPV および NMP-PPV モノマー単位から製造されたPPV および NMP-PPV のランダムコポリマーの複合フィルムの輝度/電流特性を示すグラフである。

第22図aおよびbはそれぞれ90:10および95:5 w/w 比のPPV および MEH-PPV (2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)-PPV) モノマー単位から製造されたPPV および MEH-PPV (2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)-PPV) のランダムコポリマーの前駆体の赤外線スペクトルを示すグラフである。

第23図a、b、cおよびdはそれぞれ真空中 220°Cで12時間転化したときの、80:20、90:10、95:5 および 100:0 w/w 比のPPV および MEH-PPV モノマー単位から製造されたPPV および MEH-PPV のランダムコポリマーのスピニコートフィルムの吸収スペクトルを示すグラフである。

第24図は 5:95 w/w 比のPPV および MEH-PPV モノマー単位から製造された例11に記載のコポリマーの 'II' NMR スペクトルである。

第25図a、bおよびcはそれぞれ (c) MEH-PPV と、例11に記載の方法により (a) 20:80 および (b) 5:95 w/w 比のPPV および MEH-PPV モノマー単位から製造されたPPV および MEH-PPV のランダムコポリマーと、赤外線スペクトルを示すグラフである。

第26図は MEH-PPV と、20:80 および 5:95 w/w 比のPPV および MEH-PPV モノマー単位からそれぞれ製造されたPPV および MEH-PPV のランダムコポリマーとのスピニコート膜フィルムの吸収スペクトルを示すグラフである。

第27a図および第27b図はそれぞれ20:80 および (b) 5:95 w/w 比のPPV および MEH-PPV モノマー単位からそれぞれ製造されたPPV および MEH-PPV のランダムコポリマーのホタルミネッセンス発光スペクトルを示すグラフである。

第28a図および第28b図はそれぞれ20:80 および 5:95 w/w 比のPPV および

入用電極を有している）。

第13図は酸化アルミニウムのホール注入用電極、真空中 220°Cで2時間転化されたスピニコート膜フィルム、およびアルミニウムの電子注入用電極を有する複合フィルム構造において測定した場合の、PPV およびジメチル-PPV モノマー単位から形成されたランダムコポリマーのエレクトロルミネッセンス量子収率を示している。

第14図は酸化アルミニウムのホール注入用電極、真空中 220°Cで2時間転化されたスピニコート膜フィルム、およびアルミニウムの電子注入用電極を有する複合フィルム構造において測定した場合の、PPV およびPTV モノマー単位から形成されたランダムコポリマーのエレクトロルミネッセンス量子収率を示している。

第15図は酸化アルミニウムのホール注入用電極、真空中 220°Cで2時間転化されたスピニコート膜フィルム、およびアルミニウムの電子注入用電極を有する複合フィルム構造において測定した場合の、PPV およびジメチル-PPV モノマー単位から形成されたランダムコポリマーのエレクトロルミネッセンス量子収率を示している。

10% DMeOPP-9056PPV のコポリマーのフィルムをスピニコートし、一領域を 500A の蒸着アルミニウムでキャビングした。次いで、試料を真空中 220°Cで 12時間、熱転化した。アルミニウムキャビング層を希釈アルカリ中で反応させることにより除去した。第16図および第17図は異なる転化処理を受けたポリマーの2つの領域についての光吸収スペクトルおよびホタルミネッセンススペクトルを示している。

第18図a、bおよびcはそれぞれ 80:20、90:10 および 95:5 w/w 比のPPV および NMP-PPV モノマー単位から製造されたPPV および NMP-PPV (2-メトキシ-5-(2'-メチルベンチロキシ)-PPV) のランダムコポリマーの前駆体の赤外線スペクトルを示すグラフである。

第19図a、b、cおよびdは、それぞれ、80:20、90:10、95:5 および 100:0 w/w 比のPPV および NMP-PPV モノマー単位から製造され、真空中 220°Cで12時間、転化したPPV および NMP-PPV のランダムコポリマーのスピニコート膜フィルムの吸収スペクトルを示すグラフである。

MEH-PPV モノマー単位からそれぞれ製造されたPPV および MEH-PPV のランダムコポリマーのエレクトロルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

第29a図および第29b図は 20:80 w/w 比のPPV および MEH-PPV モノマー単位から製造されたPPV および MEH-PPV のランダムコポリマーの複合フィルムについての電流/電圧特性および輝度/電圧関係を示すグラフである（複合フィルムは、ITO 被覆ガラスの基板上にスピニコートし、アルミニウム陰極を頂部に蒸着したものである）。

第30a図および第30b図は 5:95 w/w 比のPPV および MEH-PPV モノマー単位からそれぞれ製造されたPPV および MEH-PPV のランダムコポリマーの複合フィルムについての電流/電圧特性および輝度/電圧関係を示すグラフである（複合フィルムは、ITO 被覆ガラスの基板上にスピニコートし、アルミニウム陰極を頂部に蒸着したものである）。

第31図は酸化アルミニウムのホール注入用電極、および真空中 220°Cで12時間転化されたスピニコート膜フィルム、およびアルミニウムの電子注入用電極を有する複合フィルム構造において測定した場合の、PPV および NMP-PPV モノマー単位から形成されたランダムコポリマーの量子収率を示す分散グラフである。

第31a図は MEH-PPV と、(b) 95:5 および (c) 80:20 w/w 比の MEH-PPV および PPV のランダムコポリマーとのホタルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

第32(a-d)図はそれぞれ THT-脱離PPV 前駆体、MeO-脱離PPV 前駆体、PPV および部分転化 MeO-脱離PPV の構造式を示している。

第33図は THT-脱離PPV (破線) および MeO-脱離PPV (実線) の前駆体の吸収スペクトルを示すグラフである。

第34図は真空中 300°Cで12時間の熱転化後の THT-脱離PPV (破線) および MeO-脱離PPV (実線) の吸収スペクトルを示すグラフである。

第35図は真空中 300°Cで12時間の熱転化前の (点線) および後 (実線) の MeO-脱離PPV の薄いスピニコート膜の吸収スペクトルを示すグラフである。

第36a図および第36b図は ITO-塗被ガラスの基質に真空中 220°Cで12時間転化し、アルミニウムを陰極とした場合の、THT-脱離PPV の電流/電圧および

ルミネッセンス/電流特性を示すグラフである。

第37a図および第37b図はTHT-被覆ガラスの基板上に真空中 220°Cで12時間、転化し、アルミニウムを陰極とした場合の、MeO-脱離PPVの電流/電圧および輝度/電流特性を示すグラフである。

第38図は熱転化後のTHT-脱離PPV(点線)およびMeO-脱離PPV(実線)のエレクトロルミネッセンス発光スペクトル示すグラフである。

第39図(a)~(c)は、前駆体形態における場合、真空中で熱転化した場合および酸の不存在下で熱転化した場合の、PPVおよびOMeOPPVのランダムコポリマーの構造式をそれぞれ示している。

第40図は真空中 220°Cで12時間、転化した場合の、熱転化後のPPVおよびOMeOPPVのランダムコポリマーのスピンドルフィルムの吸収スペクトルを示すグラフである(図中のパーセントは前駆体を形成したときの原料であるOMeOPPVモノマー単位とパーセントを表している)。

第41図はOMeOPPVおよびPPVの20%ランダムコポリマーの赤外線スペクトルを示すグラフであり、第41a図は前駆体であり、第41b図はKBr上にスピンドルトされ、真空中 220°Cで2時間、転化されたコポリマーであり、第41c図は酸の存在下で 220°Cで2時間さらに転化された同じ試料である。

第42a図、第42b図、第42c図、第42d図および第42e図は、PPV、並びに主成分としてのPPVと、95:5、90:10、80:20および70:30のモル比のPPVおよびOMeOPPVモノマー単位からそれぞれ製造されたOMeOPPVとのランダムコポリマーの赤外線スペクトルを示すグラフである。

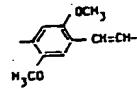
第43図は真空中(a、b)およびIClの存在下で転化されたOMeOPPVおよびPPVの20%ランダムコポリマーのスピンドルフィルムの吸収スペクトルを示すグラフである。

第44図は異なる転化条件でのバンドギャップの変化を示すグラフである(バンドギャップの高い方の物質(a)はOMeOPPVおよびPPVの15%ランダムコポリマーにおいて真空中 220°Cで2時間、転化したものであり、バンドギャップの低い方の物質(b)は真空中 100°Cで12時間、次いで 220°Cで4時間、転化したものである)。

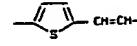
$\rho \geq 1$ であり、従って、ビニル基の少なくとも2つは $-OR'$ で攻撃される変性基の含有により飽和される。

本発明は、一箇所においては、より低いエネルギーギャップを有し、従って、励起子にとっては低いポテンシャルエネルギー領域であるポリマー鎖の局部領域に励起子を捕獲して、励起子が発光的に崩壊するのに十分長い期間閉じ込められることによって、励起子の放射崩壊効率を向上させることに因る。これは、我々の手でポリマーにおいて異なるバンドギャップを有する2種またはそれ以上の化学的に異なる基からポリマー鎖を構成する単位が選択された一群のコポリマーの合成によって達成された。かかるポリマーは、PPVの所望の処理特性および物質特性をすべて保持しながら合成された。この開示に示す例では、後により十分に説明するように、パラフェニレンビニレンを諸成分の一種(通常、主成分)として、下記の他の成分またはそれらの未転化の前駆体の種々の成分とともに使用する:

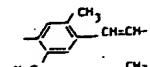
2-5-ジメトキシ-パラ-フェニレンビニレン(POMOPV)



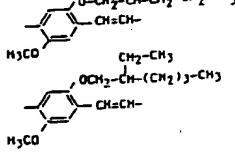
2-5-チエニレンビニレン(PTV)



2-5-ジメチル-パラ-フェニレンビニレン(PDMPV)



2-メトキシ-5-(2'-メチルベンチロキシ)-パラ-フェニレンビニレン(MP-PPV)



2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ-ethylhexyloxy)-パラ-フェニレンビニレン(MEH-PPV)

第45図はOMeOPPVおよびPPVの30%ランダムコポリマーのホタルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

第46図はOMeOPPVおよびPPVの30%ランダムコポリマーのホタルミネッセンス発光スペクトルを示すグラフである。

第47図は熱転化後のOMeOPPVおよびPPVのキャップされたおよび未キャップの10%ランダムコポリマーの吸収スペクトルを示すグラフである。

第48図は熱転化後のOMeOPPVおよびPPVのキャップされたおよび未キャップの10%ランダムコポリマーのホタルミネッセンス発光スペクトルを示すグラフである。

第45図乃至第48図の各々において、コポリマーのフィルムをスピンドルコートし、一端を 500人の藻類アルミニウムでキャピングした。次いで、この試料を真空中 220°Cで12時間熱転化した。アルミニウムキャピング層を希釈アルカリ中に溶解することによって、この層を除去した。低いエネルギー吸収およびホタルミネッセンススペクトルはポリマーのキャップされた領域からのものである。

好適な実施例の説明

第1図は本発明の一実施例によるコポリマーを製造する方法を概略的に示している。適当な溶媒中の2種のモノマーのビースースルフォニウム(bis-sulphonium)塩の混合物を塩基との反応により重合した。得られた可溶性の前駆体コポリマーを精製し、次いで熱処理により共役形態へ転化した。

これらの前駆体コポリマーおよび部分共役コポリマー両方の例は上記の式の図面中に示してある。一般式Iの化合物は、ポリ(パラ-フェニレンビニレン(para-phenylene vinylene))-co-2,5-ジエーテル置換(disubstituted)-1,4-フェニレンビニレン(para-phenylene vinylene))コポリマーである。一般式IIの化合物の前駆体コポリマーを表している。同様に、一般式IIIの化合物は、ポリ(2,5-チエニレンビニレン(thienylene vinylene))-co-2,5-ジエーテル置換(disubstituted)-1,4-フェニレンビニレン(para-phenylene vinylene))コポリマーである。一般式IVの化合物の前駆体コポリマーを表している。

これらの化合物においては、共役程度は明らかにn、m、oおよびpの値により定められる。部分共役コポリマー(I)または(IV)の場合、明らかに、o+より大きい。

これらの成分のうちの最初の3つはそれらの対応するホモポリマーの形態で入手でき、初めの2つはPPVのエネルギーギャップより低いエネルギーギャップを有している。PPVは2.5 eVで(ポリ(2,5-ジメトキシ-パラ-フェニレンビニレン)、POMOPVは2.1 eVで、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)、PTVは1.8 eVで $\pi-\pi^*$ 光学遷移の立ち上がりを示す。ポリ(2,5-ジメチル-パラ-フェニレンビニレン)、PDMPV、がPPVのバンドギャップよりわずかに低いエネルギーギャップを有することはその置換基の公知の導導作用に基づいて予測される。

ジメチルPPV(DMPPV)はそのホモポリマーにおいてPPVより高いバンドギャップを有する。これはメチル置換基が導導作用を有し、従ってPPV以上にDMPPVのバンドギャップを低下させると看うことを説く趣論に反する。本当の状況は $\pi-\pi^*$ メチル基の立體相互作用により、ポリマーの共役主鎖がゆがめられて、主鎖に沿って電子の非局在化度を減少させ、かくしてPPVに対してバンドギャップを上昇させると看うことができる。これは電子回折の研究および量子化学計算で立証される。

従って、THT-脱離法(第8図)を介して調製されたPPVおよびジメチルPPVのコポリマーは、バンドギャップにおける割離されたシフトを有している。これは、DMPPV単位が飽和されて飽和および不飽和単位からなるコポリマーを生じるからではなく、DMPPVおよびPPVが真に異なるバンドギャップを有し、我々がこれら両DMPPVおよびPPVからなるコポリマーを形成しているからである。我々は前駆体のFTIRスペクトルに1094 cm⁻¹のストレッチがないことにより飽和単位がないことを立証する。従って、バンドギャップはモノマー単位比の選択によりなお調整可能である。

本発明の実施例による方法の特定の例を以下に説明する。

例1

メタノール(7.1 ml)中の α 、 α' -ビス(テトラヒドロオフェニウムクロリド(tetrahydrothiophenium chloride)) $-p$ -キシリソ(0.97 g、2.8 mmol)および α 、 α' -ビス(テトラヒドロオフェニウムクロリド) $-2,5$ -ジメチル-キシリソ(0.12 g、0.3 mmol)の混合物を窒素で脱酸素化し、水浴で冷却した。窒素で脱酸素化した水酸化ナトリウム水溶液(0.4 M、2.9 mmol、7.1

ml) を一滴ずつ添加し、反応混合物を不活性雰囲気下、0℃で1時間、攪拌状態に放置した。塩酸(0.4M、10.0ml)の添加により反応を停止した。次いで、12400の分子量カットオフ(cut-off)のセルロース脱脂透析管(シグマケミカル(sigmacochemical)Co., Ltd.(ドルセット(Dorset)、英国)により販売されている)を使用して、粘性溶液を脱脂素化蒸留水(3×1000ml)に対して3日にわたって透析した。真空中、室温で、透析管に残っている物質から溶媒を完全に除去した。残留物を乾燥メタノール(10ml)に溶解した。

例2

メタノール(9.5ml)中の α 、 α' -ビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)-p-キシリレン(0.91g、2.6mmol)および α 、 α' -ビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)-2,5ジメチル-p-キシリレン(0.10g、0.26ml)の混合物を直素で脱酸素化し、冰浴で冷却した。直素で脱酸素化した氷の冷たさの水酸化ナトリウム水溶液(0.4M、2.9mmol、7.1ml)を一滴ずつ添加し、反応混合物を不活性雰囲気下、0℃で1時間、攪拌状態に放置した。塩酸(0.4M、0.5ml)の添加により反応を停止した。次いで、12400の分子量カットオフのセルロース脱脂透析管(シグマケミカルCo., Ltd.(ドルセット、英国)により販売されている)を使用して、粘性溶液を脱脂素化蒸留水(3×1000ml)に対して4日にわたって透析した。真空中、室温で、透析管に残っている物質から溶媒を完全に除去した。残留物を乾燥メタノール(10ml)に溶解した。

例3

メタノール(8.0ml)中の α 、 α' -ビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)-p-キシリレン(0.98g、2.8mmol)および α 、 α' -ビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)-2-ニトロ-p-キシリレン(0.11g、0.33mmol)の混合物を直素で脱酸素化し、冰浴で冷却した。直素で脱酸素化した氷の冷たさの水酸化ナトリウム水溶液(0.4M、2.9mmol、8.0ml)を迅速に添加し、反応混合物を不活性雰囲気下、0℃で3.5時間、攪拌状態に放置した。塩酸(0.4M、1.0ml)の添加により反応を停止した。次いで、12400の分子量カットオフのセルロース脱脂透析管(シグマケミカルCo., Ltd.(ドルセット、英国)により販売されている)を使用して、粘性溶液を脱脂素化蒸留水(3×1000ml)に対して4

日にわたって透析した。真空中、室温で、透析管に残っている物質から溶媒を完全に除去した。残留物を乾燥メタノール(15ml)に溶解した。

例4: 1-メトキシ-4-(2'-メチルベンチロキシ(methylpentylxyloxy))ベンゼンの調製

A下で乾燥メタノール(120ml)にナトリウム金属(6.99g、304mmol)を溶解してナトリウムメトキシドの2.5M溶液を得た。乾燥メタノール(150ml)中の1-メトキシフェノール(31.4g、253mmol)溶液を添加し、この混合物を加熱して30分間、還流した。室温まで冷却した後、乾燥メタノール(100ml)中の1-ブロモ-2-メチルベンタン(46.0g、279mmol)溶液を添加した。次いで、混合物を加熱して16時間、還流した。真空中で溶媒を除去し、残留物をエーテル(200ml)に溶解し、希釈水酸化ナトリウム水溶液(250ml)および水(500ml)で洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥し、真空中で蒸発した。80℃/0.5mmHgで蒸留することにより、1-メトキシ-4-(2'-メチルベンチロキシ)ベンゼン14.0g(27%)を得た。¹H NMR(250.1MHz, CDCl₃): δ = 0.94(t, 3H), 1.02(d, 3H), 1.16-1.56(m, 4H), 1.93(m, 1H), 3.64-3.82(m, 2H), 3.77(s, 3H), 6.81-6.89(m, 4H), ¹³C NMR(100.6MHz, CDCl₃): δ = 14.3, 17.0(双方ともCH₃)、20.1, 35.8(双方ともCH₂)、33.0(CH)、55.7(OCH₃)、73.9(OCH₂)、114.6, 115.4(芳香族CH)、153.5, 153.6(ipso-C), IR(フィルム): 2956(s), 1509(s), 1232(s), 1045(s), 824(s)cm⁻¹, MS(EI): m/z 208(100), 124(32), C₁₁H₁₈O₂についての計算値: C 74.96, H 9.68, 実測値 C 75.03, H 9.70.

例5: 1-ビス(クロロメチル)-2-メトキシ-5-(2'-メチルベンチロキシ)ベンゼンの調製

塩酸(3796, 59ml)と、フォルムアルデヒド(3996, 35ml)と、1-メトキシ-4-(2'-メチルベンチロキシ)ベンゼン(14.0g, 67.4mmol)と、ジオキサン(dioxane)(100ml)とによる混合物を0℃で15分間、塩化水素で飽和させ、室温で1.5時間、攪拌した。次いで、フォルムアルデヒドをさらに30ml添加し、反応混合物に塩化水素を10分間、吹き込んだ。室温で16.5時間攪拌した後、混合物を加热して4時間、還流した。次いで、溶媒を完全に除去して無色の固体

残留物を得、この残留物を最小量の高濃度ヘキサン(50ml)に溶解した。この溶液を氷の冷たさのメタノール(300ml)に注入した。吸引下で沈殿を通過し、乾燥して15.5g(75%)の1-ビス(クロロメチル)-2-メトキシ-5-(2'-メチルベンチロキシ)ベンゼン、¹H NMR(250.1MHz, CDCl₃): δ = 0.92(t, 3H), 1.04(d, 3H), 1.22-1.55(m, 4H), 1.95-2.05(m, 1H), 3.73-3.90(m, 2H), 3.85(m, 3H), 4.62(s, 2H), 4.64(s, 2H), 6.89(s, 1H), 6.92(s, 1H), ¹³C NMR(100.6MHz, CDCl₃): δ = 14.3, 17.1(双方ともCH₃)、20.0, 35.7(双方ともCH₂)、33.0(CI), 41.3, 41.4(双方ともCD₂Cl), 56.3(OCH₂)、73.9(OCH₃)、113.4, 114.1(芳香族CH)、126.8, 127.0, 150.8, 150.9(ipso-C), 151.1(KBr): 2958(s), 1517(s), 1466(s), 1114(s), 1263(s), 1230(s), 1036(s), 734(s), 696(s), IR: 3041, MS(EI): m/z 208(18), 220(38), 84(41), C₁₁H₁₈Cl₂O₂についての計算値: C 59.02, H 7.26, 実測値 C 58.14, H 6.97.

例6: α 、 α' -ビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)-2-メトキシ-5-(2'-メチルベンチロキシ)-p-キシリレンの調製

乾燥メタノール(200ml)中の1-、4-ビス(クロロメチル)-2-メトキシ-5-(2'-メチルベンチロキシ)ベンゼン(14.5g, 47.3ml)懸濁液にテトラヒドロチオフェン(tetrahydrothiophene)(20.9ml, 237mmol)を添加した。固形物を溶解して10分以内に透明な溶液を形成した。次いで、この溶液を50℃まで17時間、加热した。真空中で溶媒を完全に除去し、残留物を乾燥アセトンで処理し、次いで吸引下で絞り、乾燥して12.7g(56%)の α 、 α' -ビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)-2-メトキシ-5-(2'-メチルベンチロキシ)-p-キシリレンを得た。¹H NMR(250.1MHz, CD₃OD): δ = 0.97(t, 3H), 1.10(d, 3H), 1.26-1.61(m, 4H), 2.04(m, 1H), 2.23-2.53(m, 8H), 3.55(br, s, 8H), 3.86-4.05(m, 2H), 3.97(s, 3H), 4.56(s, 2H), 4.57(s, 2H), 7.35(s, 1H), 7.37(s, 1H), ¹³C NMR(100.6MHz, CD₃OD): δ = 14.7, 17.5(CH₃)、21.1, 29.7, 29.8, 34.3(CH₂)、36.9(CH₂)、43.1, 43.2, 44.5, 44.6, 44.8(CH₃)、57.1(OCH₃)、75.8(OCH₂)、116.5, 117.3(芳香族CH)、121.3, 121.6, 153.0, 153.3(ipso-C), IR:

(KBr): 2953(s), 1514(s), 1404(s), 1230(s), 1033(s)cm⁻¹.

例7

メタノール(10ml)中の α 、 α' -ビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)-p-キシリレン(0.90g, 2.6mmol)および α 、 α' -ビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)-2-メトキシ-5-(2'-メチルベンチロキシ)-p-キシリレン(0.10g, 0.21mmol)をアルゴンで脱酸素化し、冰浴で冷却した。アルゴンで脱酸素化した氷の冷たさの水酸化ナトリウム水溶液(0.4M, 2.6mmol, 6.9ml)を一滴ずつ添加し、反応混合物を不活性雰囲気下0℃で1時間、攪拌状態に放置した。塩酸(0.4M, 3.0ml)の添加により反応を停止した。次いで、12400の分子量カットオフのセルロース脱脂透析管(シグマケミカルCo., Ltd.(ドルセット、英国)により販売されている)を使用して、粘性溶液を脱脂素化蒸留水(3×1000ml)に対して3日にわたって透析した。真空中、室温で、透析管に残っている物質から溶媒を完全に除去した。残留物を乾燥メタノール(20ml)に溶解した。コポリマーのIRスペクトル: 第1.8回。

例8: 1-メトキシ-4-(2'-エチルヘキシロキシ(ethylhexyloxy))ベンゼンの調製

A下で乾燥メタノール(100ml)にナトリウム金属(6.50g, 283mmol)を溶解してナトリウムメトキシドの2.5M溶液を得た。乾燥メタノール(150ml)中の4-メトキシフェノール(29.3g, 236mmol)溶液を添加し、この混合物を加熱して30分間、還流した。室温まで冷却した後、乾燥メタノール(150ml)中の1-ブロモ-2-メチルベンタン(46.5g, 259mmol)溶液を一滴ずつ添加した。次いで、混合物を加热して18時間、還流した。真空中で溶媒を除去し、残留物をエーテル(200ml)に溶解し、希釈水酸化ナトリウム水溶液(500ml)および水(500ml)で洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥し、真空中で蒸発することにより、24.2g(43%)の1-メトキシ-4-(2'-エチルヘキシロキシ)ベンゼンを得た。

例9: 1-ビス(クロロメチル)-2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)ベンゼンの調製

塩酸(3796, 90ml)と、フォルムアルデヒド(3996, 70ml)と、1-メトキシ-

-4-(2'-エチルヘキシロキシ)ベンゼン(24.2g, 101 mmol)とジオキサン(120 mL)とよりなる混合物を0℃で20分間、塩化水素で処理させ、室温で3時間、搅拌した。次いで、0℃でフォルムアルデヒドをさらに50 mL添加し、この混合物に塩化水素を10分間、吹き込んだ。室温で3日間搅拌した後、混合物を加热して3.5時間、蒸留した。次いで、残渣を完全に除去して淡黄色の固体残渣を得、この残渣を最も小量の高温ヘキサン(75 mL)に溶解した。この溶液を氷の冷たさのメタノール(300 mL)に注入した。吸引下で減圧を通過し、メタノール(200 mL)で洗浄し、乾燥して21.7g(63%)の1,4-ビス(クロロメチル)-2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)ベンゼン、*n*.p. 58-60℃を得た。母液からさらに5.48g(16%)のビス(クロロメチル)-2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)ベンゼン、*n*.p. 53-55℃を得た。¹H NMR(250.1 MHz, CDCl₃) : δ = 0.85-0.96 (m, 6 H), 1.26-1.75 (m, 9 H), 3.74-3.86 (m, 2 H), 3.83 (s, 3 H), 4.06 (s, 4 H), 6.89 (s, 1 H), 6.90 (s, 1 H). IR (KBr) : 2924 (w), 1516 (s), 1466 (w), 1415 (s), 1263 (s), 1227 (s), 1182 (w), 1032 (s), 733 (s), 700 (s), 614 cm⁻¹ (m).

例1.0: α, α'-ビス(テトラヒドロオフェニウムクロリド)-2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)-ローキシレンの調製

乾燥メタノール(75 mL)中の2,5-ビス(クロロメチル)-1-メトキシ-4-(2'-エチルヘキシロキシ)ベンゼン(4.89 g, 14.4 mmol)懸濁液にテトラヒドロオフェン(5.4 mL, 72 mmol)を添加した。次いで、この混合物を50℃まで22時間、加热した。真空中で残渣を完全に除去し、残渣を乾燥アセトンで処理し、次いで吸引下で減圧し、乾燥して4.36g(59%)のα, α'-ビス(テトラヒドロオフェニウムクロリド)-2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)-ローキシレンを得た。¹H NMR(250.1 MHz, CDCl₃) : δ = 0.89-1.04 (m), 1.18 (t, J = 7.0 Hz, 3 H), 1.29-1.65 (m, 8 H), 1.82 (m, 1 H), 2.32-2.55 (m, 8 H), 3.50-4.56, 4.57 (双方とも s, 2 H, CD₃Cl), 7.38および7.39 (双方とも s, 1 H, 芳香族 H). IR (KBr) : 2948 (w), 1514 (s), 1460 (m), 1399 (s), 1312 (m), 1229 (s), 1033 (s), 703 cm⁻¹ (s).

るエレクトロルミネッセンススペクトルを第28a図および第28b図に示してある。5%PPV/95%MEH-PPVおよび20%PPV/80%MEH-PPVの両者は約8Vのターンオン電圧を有していた。

例1.3

メタノール浴液からスピンドルコートされたテトラヒドロオフェニウム(THT)脱離的前躯体ポリマー(第32a図)を経て調製されたPPV EL装置を構成した。この前躯体はその共役生成物に対して不安定であり、220℃で2時間加熱することによって完全に転化される(第32c図)。

THT-脱離基をメトキシ(MeO)-脱離基と置き換えることによって、もっと安定な前躯体(第32b図)が形成される。これは、メタノール浴液からのTHT-前躯体のようにクロロフォルム中の浴液からスピンドルコートすることによって容易に処理することができる。MeO-脱離PPVの前躯体を、300℃において真空中で12時間熱転化することにより、非常にわずかな脱離基を生じて共役および非共役単位のコポリマー(第32d図)を残留させる。これはTHT-脱離PPVおよびMeO-脱離PPVの吸収スペクトル(第33図)からはっきり分かる。これらの両PPVの前躯体の吸収スペクトルは非常に類似している。THT-脱離PPVの吸収スペクトル(第34図)においては、著しい変化が起こっており、MeO-脱離PPVの吸収スペクトル(第35図)では、微々たる変化が起こっている。明らかに、生成物は室温でのその後の変化に対してその後非常に安定であり、市販のEL装置における発光物質として非常に適している。

MeO-脱離PPVで装置を製造した。ITO基板を超音波浴において初めはアセトン、次いでプロパン-2-オール(propan-2-ol)で洗浄した。次いで、この基板に前躯体物質をスピンドルコートした。次いで、装置を真空中300℃で12時間、転化した。次いで、6.10⁻⁴ torrより小さい圧力において真空蒸着を行うことによりアルミニウム頂部コンタクトを2~500Åの厚さに蒸着した。

この装置の性能は、10Vより低い作動電圧、ダイオード電流/電圧特性および非常に線形の電流/輝度応答性、および少なくとも係数2だけ僅かに向上した量子効率(第36図および第37図)を持ち、THT脱離基前躯体ポリマーを経て調製されたPPVを用いて作成されたものよりも悪化を示さない。

例1.1

メタノール(10 mL)中のα, α'-ビス(テトラヒドロオフェニウムクロリド)-2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)-ローキシレン(0.92 g, 2.6 mmol)およびα, α'-ビス(テトラヒドロオフェニウムクロリド)-2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)-ローキシレン(0.11 g, 0.22 mmol)をアルゴンで脱酸素化し、氷浴で冷却した。アルゴンで脱酸素化した氷の冷たさの水酸化ナトリウム水溶液(0.4 M, 2.6 mmol, 6.5 mL)を一滴ずつ添加し、反応混合物を不活性ガス気流下0℃で2.5時間、搅拌状態で放置した。塩酸(0.4 M, 0.8 mL)の添加により反応を停止した。次いで、12400の分子量カットオフのセルロース脱脂透析管(シグマケミカル Co., Ltd. (ドルセット、英国)により販売されている)を使用して、粘性溶液を脱酸素化蒸留水(3×2000 mL)に対して3日にわたって透析した。真空中、室温で、透析管に残っている物質から残渣を完全に除去した。残渣を乾燥メタノール(20 mL)に溶解した。コポリマーのIRスペクトル: 第22回。

例1.2

乾燥テトラヒドロフラン(20 mL)中の1,4-ビス(クロロメチル)-2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)ベンゼン(0.95 g, 2.9 mmol)およびα, α'-ジクロロ-p-メトキシレン(0.05 g, 0.29 mmol)の浴液を乾燥テトラヒドロフラン(120 mL)中のカリウムtert-ブロトキシド(95.96, 2.5 g, 22 mmol)浴液に15分にわたって添加した。次いで、この混合物を室温で2L.5時間、搅拌した。その結果得られたオレンジ色の混合物をその容量の10%まで減少(reduce)し、メタノール(500 mL)に注入した。沈殿を吸引下で通過し、テトラヒドロフラン/メタノールから再結晶化してボリマー-101 mgを得た。¹H NMR(CD₃Cl) : 第24回。コポリマーのIRスペクトル: 第25回。

MEH-PPV, 5.96 PPV/95% MEH-PPV および20% PPV/80% MEH-PPV の吸収スペクトルは第26図に示す如くである。ホタルミネッセンススペクトル(第27a図、第26a図および第31a図)はPPV 単位の数が増大すると、ルミネッセンスが期待通り高いエネルギーのものであることを示している。ITO およびアルミニウムコンタクトを有する標準構成でEL装置を製造し、物質はエレクトロルミネッセンス(第29a図、第29b図、第30a図および第30b図)を示した。対応す

るMeO-脱離PPVの発光スペクトルは、THT-脱離PPVにおける2.25 eVの場合と比較して、2.5 eVでのピーク発光において著しく異なる。発光はTHT-脱離PPVの場合の緑がかった黄色とは対照的に青みがかった緑である。これは共役および非共役配列のコポリマーである、転化したときのMeO-脱離PPVの場合に一貫しており：発光は小さい共役配列から生じるが、完全に共役となっているPPVにおけるよりも高いエネルギーで生じる(第37図)。

かくして、注意深い転化条件によれば、PPVのコポリマーを使用して、向上した効率をもって異なる色のエレクトロルミネッセンス発光を達成することができる。

例1.4

PPV およびDMeOPPV のランダムコポリマーにより、共役ポリマーのバンドギャップを抑制する手段、および多色EL装置およびチャンネル連続路(waveguide)の構成の可能性が得られる。

これらのコポリマーは初めは前躯体形態において調整され、この前躯体形態はメタノールに可溶である、少なくとも3つの異なるモノマー単位、すなわち、DMeOPPV の MeO-脱離ポリマー-前躯体とすべてのコポリマーの前躯体のポリマーとの両方の赤外線吸収スペクトルにおける強い1094 cm⁻¹の吸収によりわかるように、THT-脱離基を有するPPV 前躯体モノマー単位と、THT-脱離基を有するDMeOPPV モノマー単位と、確かに、(DMeOPPV THT-脱離単位を置換交換するメタノール浴液により形成された) MeO-脱離基を有するDMeOPPV モノマー単位ととなりる。少量の第4のモノマー単位、すなわち、(PPV THT-脱離単位を置換交換するメタノール浴液により形成された) MeO-脱離基を有するPPV モノマー単位が存在する可能性はある(第39図(a))。

これらのコポリマーの(EL装置に使用する場合には1000A程度の)フィルムは前躯体浴液をスピンドルコートすることによって得ることができる。上記フィルムの熱転化により、機械的且つ熱的に耐久性のフィルムが得られる。コポリマーモノマー単位比を線形に変化させることにより、転化コポリマーの吸収端を正確に制御し得ることがわかる(第40図)。代表的には、フィルムを220℃で2時間、転化する。より完全に共役された物質はより低いバンドギャップを有する。PPV

単位にDMeOPPV 単位を加えることによりバンドギャップが制御された状態で増大することから、共役が関連して減少することを示している。FTIRデータはコポリマーが転化されたときに部分的にだけ共役されることを示している(第41図)。それでも、1094 cm⁻¹で著しい吸収があり、メトキシ脱離基を有するDMeOPPV のモノマー単位が共役形態には転化されていることを示し、共役配列および非共役配列よりなるコポリマーのままである。かくして、共役度は存在するDMeOPPV 単位の数に伴って変化する(第42図)。

メトキシ脱離基を有するDMeOPPV ホモポリマーを完全に転化せらるには、メトキシ基の消失を触媒作用する酸の不活性下で前駆体を加热することが必要である。TBT-脱離基が脱離すると、酸もまた発生される。かくして、PPVおよびDMeOPPV よりなるコポリマーにおいては、さらに、過剰の酸が電極を損傷させてしまうような場合に自己生成した酸を内部保護する方法により、または、単に酸の存在下で前駆体フィルムを加热する方法により、メトキシ脱離基を有するDMeOPPV のモノマー単位を共役形態に転化して、バンドギャップをさらに狭じ且つバンドギャップのさらなる制御を行うことが可能である。

液槽 FTIR中に通されたアルゴン流中、220°Cで2時間、コポリマーのスピンドルコートフィルムを転化することにより、ポリマーの吸収バンドギャップが、真空中 220°Cで転化された同様なフィルム以上に低エネルギーへ変位される(この変位は酸転化フィルムがより完全に共役されたことを示している)ことがはっきりと観察される。これは、FTIR吸収測定を行えば、コポリマーを酸転化した場合にのみ、1094 cm⁻¹の吸収が消えることにより支持される。また、いずれかの技術によると2時間の転化により、さらなる変化に対して安定な物質が得られる(第43図および第44図)。

ガラス基板上のスピンドルコートコポリマーを最初に真空中において致 100°Cで低温ペーク(bake)して転化することにより、フィルムからの酸イオンの拡散速度は低下され、メトキシ脱離単位の転化を引き起こす高い可能性をもたらす。引き続いて真空中 220°Cでペークを行うことにより室温で十分に安定な物質を生じる。真空中 220°Cまで直に加热された物質以上に、バンドギャップの著しい低下が達成される。かくして、これらの物質のバンドギャップを調整するさらなる方法が

存在する(第44図)。

発光された光の波長が物質のバンドギャップに大きく従う(物質のバンドギャップの増大が発光された光の波長の同様な減少を引き起す)ので、これらの共役ポリマーにおけるバンドギャップを制御するいからなる方法もエレクトロルミネッセンス装置における発光された光の色(または光学的励起化のホタルミネッセンスの色)を詳しく制御すると言うことを強調すべきである。ポリマーフィルムを横切るバンドギャップのこの空間割合についての空間密度はポリマーフィルムの厚さ程度、すなわち、1000人のものである。

他のコポリマー(30%コポリマー)フィルムをガラス基板上にスピンドルコートし、熱転化前に、500人のアルミニウムをシャドウマスクを介して 6.10⁻⁴ torr より小さい圧力で真空蒸着した。次いで、この試料を真空中 220°Cで20時間、ベーカーして完全転化を容易にした。次いで、試料を溶融セラミックオーブンでエッチングしてアルミニウムを除去した。このポリマーフィルムはエッチング工程により影響されなかった。しかしながら、ポリマーはバターン化されたままである。アルミニウムが存在していた場所については、ポリマーは見た目には深いオレンジ色であり、アルミニウムによりポリマーフィルム中の酸イオンの構造が高められているためにより共役度が大きいことを示している。これは、アルミニウムにより最初に被覆されていた暗い領域の吸収端が低エネルギー側にシフトすること(第45図)およびホタルミネッセンス発光(第46図)により実証される。かくして、コポリマーのバンドギャップは制御されて、同じフィルムの異なる領域においても、単一のEJ空調からの多色発光の可能性をもたらす。

また、このようなバターン化はチャンネル導波路の製造に適用し得る。上記のような他のバターン化装置を設置し(10%コポリマーから)、アルミニウムがエッチングされた場所においては、バンドギャップおよび吸収度の同じ領域した低下があり(第47図)、また同じ領域からのホタルミネッセンス発光のエネルギーの低下があった(第48図)。光をHe-Neレーザーから第1TEモード内にカップリングすることにより、633 nmにおけるこれらの2つの領域の屈折率を測定した。より少なく共役された物質の屈折率を測定した結果は 1.564 (0.002) であり、(アルミニウムによる封じ込め下で転化した場合)より多く共役された物質の屈折

率を測定した結果は 1.620 (0.002) であった。この結果は、屈折率がバンドギャップとは逆に変化するという説明媒体中における光の伝播についての簡単な分散理論に一致している。かくして、ポリマーのバターン化は、1000人程度の長さ規模まで、ポリマーフィルムを横切る屈折率の空間割合を可能にする。代表的な導波構造体(例えば、チャンネル導波路)の場合、物質のチャンネルを、周囲の物質の屈折率より高い屈折率によって、導くべき光の波長程度だが、これより小さくない程度に(すなわち、He-Neレーザーからの 633 nm の発光の場合、6000人程度の精度に)定めることが必要である。明らかに、PPV およびDMeOPPV よりなるコポリマーをバターン化するこの方法は、高屈折率の領域をこの高屈折率領域に閉じ込めて導くべき光の波長より小さな大きさに定めることができるので、導波構造体を容易に製造することができる。

その結果のコポリマーの性質をより十分にキャラクタライズするために、装置の構成について後述するような条件と同一条件下でガラス上にスピンドルコートし(工程(c))、次いで対応する装置と並べて熱転化した(工程(d))。試料から、吸収スペクトルを得た。かくして、これらの結果により、コポリマー組成物よりなるポリマー電子構造体に及ぼす効果を直接洞察することができる。第2 a 図は、装置構造において検討し、性能を後で示す、パラーフェニレンビニレン、2,5-ジメトキシ-パラーフェニレンビニレンおよび前転化前駆体単位よりも(R=OCH₃ の場合の一般式Ⅰ)コポリマーの組成物についての一组のスペクトルを示している。これらのスペクトルはすべて、それらのπ-π* 光学遷移についての立ち上がり作用およびそれらの吸収ピークのエネルギーを容易に比較し得るように同一のピーク吸収に約り合わせたものである。また、比較のために、「有機浴槽に可燃性前駆体ポリマーから調整されたポリアリレンビニレン(polyarylene vinylene) フィルム」(S. トキト(Tokito) 等、ポリマー、31, 1137 (1990)) に先に示されているようにして得られたPDMeOPPV ホモポリマーの吸収スペクトルを示してある。これらのスペクトルでは、前駆体コポリマー(R=OCH₃ で、R'、R''=-(CH₂)_n- である構造Ⅰ) 中の 2,5-ジメトキシ-パラーフェニレンビニレンへの前駆体の単位の相対含有量を増大すると、吸収ピークのエネルギーが高いエネルギーへ偏移すると言ふ明瞭な傾向がある。この事跡は、

上記のように且つ第2 a 図および第2 b 図に示したように、PDMeOPPV がPPV より低いエネルギーギャップを有するので、完全に共役されたコポリマーについての予期に反している。第2 a 図においては、曲線(a)は100 %PPV であり、(b)は95% PPV / 5 % PDMeOPPV であり、(c)は90% PPV / 10% PDMeOPPV であり、(d)は85% PPV / 15% PDMeOPPV であり、(e)は80% PPV / 20% PDMeOPPV であり、(f)は70% PPV / 30% PDMeOPPV である。同様に、これは、95% PPV / 5 % NMP-PPV、90% PPV / 10% NMP-PPV および80% PPV / 20% NMP-PPV (第19図) の場合および95% PPV / 5 % MEH-PPV、90% PPV / 10% MEH-PPV および80% PPV / 20% MEH-PPV (第23図) の場合にも観察された。しかしながら、データは、熱処理における前駆体単位の不完全転化と一致している。その結果に非共役配列が残り(R=OCH₃ である場合の構造Ⅰ)、これらの配列が電子非局在化を防ぐ実効的な共役長さを含め、かくしてデータは遷移エネルギーを高めている。これらの複数配列は主として 2,5-ジメトキシ-パラーフェニレンビニレンへの前駆体と関連しているが、PPV への前駆体と関連したメトキシ脱離基、すなわち、熱処理により完全には除去されないPPV に対するメトキシ脱離基も存在し得る。この利用される熱転化手順下での 2,5-ジメトキシ-パラーフェニレンビニレンおよびパラーフェニレンビニレンへのメトキシ前駆体の転化不足は、「有機浴槽に可燃性前駆体ポリマー(R=OCH₃ の場合の構造Ⅰ)」も存在し得る。ここで利用される熱転化手順下での 2,5-ジメトキシ-パラーフェニレンビニレンおよびパラーフェニレンビニレンへのメトキシ前駆体の転化不足は、「有機浴槽に可燃性前駆体ポリマーから調整されるポリアリレンビニレンフィルム」(S. トキト(Tokito)、T. ムラタ(Murata)、T. ツツジ(Tsutsumi) およびS. サイトウ(Saito) 著、ポリマー、31, 1137 (1990)) に先に示されているように、メトキシ脱離基を脱離し難いということに起因しており、メトキシ脱離基の完全脱離のためには酸触媒を必要とする。PPV への前駆体の転化が実際にその副生成物のうちの1つとして酸を生成するが、真空中の加热により転化された酸フィルムコポリマー試料においては、この酸はあまりにも急速に除去されるので、2,5-ジメトキシ-パラーフェニレンビニレンへの前駆体の転化を完全にするには効果的ではないことを強調しておくべきである。しかしながら、静的浴槽流延成型により調整された厚いフィルム試料では、メトキシ前駆体の転化程度は著しく高められる。これは一概に黄色の深いフィルム試料と違って、コポリマー中

の2.5-ジメトキシーパラーフェニレンビニレンへの前駆体の含有量が増大するにつれて次第に赤くなるそれらの色で明らかに立証される(不連にも、これらのフィルムは光吸収測定のためには厚過ぎる)。また、2.5-ジメトキシーパラーフェニレンビニレンおよびパラーフェニレンビニレンへのメトキシ前駆体のベンジル(benzylic)炭素上のメトキシ活性基と関連した赤外線スペクトル中の特徴的なC=O伸縮振動の強さが転化中減少することにより立証される。この挙動は、厚いフィルムのバルクからの酸の消失速度がより低いからメトキシ前駆体の単位とより大きい相互作用を行い、その結果、それらの転化が大きくなると理解することができる。さらに、薄いスピンドルコートフィルムと、厚い溶液流延成形フィルムとの間のこれらの相違点を支持する証拠がそれらのホトルミネッセンススペクトルから得られる。ここにおける論議は、(1) 2.5-ジメトキシーパラーフェニレンビニレンへの前駆体の単位の10% / パラーフェニレンビニレンへの前駆体の単位の90%、および(2) 2.5-ジメトキシーパラーフェニレンビニレンへの前駆体の単位の20% / パラーフェニレンビニレンへの前駆体の単位の80%から構成されたコポリマー前駆体の薄いスピンドルコートフィルムおよび厚い溶液流延成形フィルムの熱転化に従って得られたコポリマーの代表的な場合に限られる。第3a図および第3b図においては、それぞれ、場合(1)の薄いスピンドルコートフィルムおよび厚い溶液流延成形フィルムについての発光スペクトルが示されている。第4a図および第4b図には、それぞれ、場合(2)の対応するスペクトルが示されている。比較のために、第5a図および第5b図はPPVおよびPOPOPVホモポリマーについてのホトルミネッセンススペクトルを示しており、後のPOPOPVは、前駆体単位の転化が完全でない、前駆体単位の実質的な転化を確保するように、HClを含有する窒素ガス流の下での触媒作用下の熱転化により調整されたものである。真空中で熱転化されたスピンドルコートフィルムが、静的溶液流延成形に従う以外は同じ転化条件下で同じ前駆体溶液から得られたより厚いフィルムとは著しく異なる発光を示すことは第3図および第4図のスペクトルからすぐに明らかである。しかも、薄いスピンドルコート試料はPPVにおけるより高いエネルギーにあるスペクトル(第5a図)を有する一方、より厚い静的溶液流延成形試料はPPVに対して赤外偏移され、従ってPOPOPVに見られる発光スペクト

ルの方に偏移しているスペクトル(第5b図)を示している。

かくして、装置構造に組み入れられるコポリマーの電子構造をコポリマー前駆体中に存在する構成成分の選択と、装置作型に使用される転化条件によって調整し得ることが明らかである。パラーフェニレンビニレンへの前駆体の単位のうちの幾つかを2.5-ジメトキシーパラーフェニレンビニレンへの前駆体の単位へ変えることにより、転化が単に熱的であるか、あるいは触媒作用をも伴うかに応じて、2つの異なる効果を及ぼす。単に熱的転化の場合、不完全脱離が起こるので、結果的に生じる共役部分が残りの非共役前駆体単位により分離されてエネルギーギャップをホモポリマー-PPVのエネルギーギャップに対して増大させ、且つホトルミネッセンス発光を青色偏移させ、PPVにおけるより高いエネルギーで起こさせる。触媒作用下の熱転化の場合、脱離は実質的に完全であり、その結果、エネルギーギャップが減少し、ホトルミネッセンス発光が赤色へ偏移する。

パラーフェニレンビニレンへの前駆体および2.5-チエニレンビニレンへの前駆体よりなるコポリマーの場合にも($R=H$ および $R'=CH_3$ の場合の構造II)、同様な状況が待ち上がる。真空中で熱転化されたコポリマーの薄いスピンドルコートフィルムの吸収スペクトルはPPVで見られるより高いエネルギーピークの位置の偏移を示し(第6図参照)、一方、同一条件下で転化された厚い溶液流延成形フィルムについてのホトルミネッセンス発光スペクトルはPPVにおけるホトルミネッセンス発光スペクトルに対して赤色偏移を示す(第7(a)図、第7(b)図および第7(c)図参照)。第6図において、曲線(a)は100% PPVであり、(b)は95% PPV/5% PTVであり、(c)は90% PPV/10% PTVである。かくして、2.5-チエニレンビニレンのメトキシ活性基前駆体単位の転化は厚いフィルムにおいては、パラーフェニレンビニレンスルフォニウム塩前駆体転化の触媒生成物により促進される触媒作用による影響によって高められる。「ボリ2.5-チエニレンビニレンにおける光学的起因」(A.J.ブラセッタ(Brasselet)、N.F.コラネリ(Colaneri)、O.O.C.ブレアドリー(Bradley)、R.A.ローレンス(Lawrence)、R.及フリーエンド(Friend)、H.ムラタ(Murata)、S.トキト(Tokito)、T.ツヅイ(Tsuzuki)およびS.サイトウ(Saito)著、Phys. Rev. B 41、10586(1990)において、メトキシ脱離基前駆体ポリマーの

酸触媒作用による熱転化により得られたPTVホモポリマーからのホトルミネッセンス発光が極めて弱く、量子効率が 10^{-3} 以下またはその程度観察できるとき、エネルギー光学遷移についての立ち上がりより大きいエネルギーで現れることが以前に報告された。

パラーフェニレンビニレンおよび2.5-ジメチルパラーフェニレンビニレンへの前駆体のコポリマーにおいては($R=OCH_3$ および $R'=-(CH_2)_4-$ の場合の構造(1))、真空中で熱転化された薄いスピンドルコート試料の吸収スペクトルはPPVで見られるよりも高いエネルギーへの吸収ピークの位置の偏移を示す一方、同一条件下で転化された厚い溶液流延成形フィルムについてのホトルミネッセンス発光スペクトルはPPVにおけるものに対してほとんど偏移を示さない(第9a図、第9b図および第9c図参照)。第9a図において、曲線(a)は100% PPVであり、(b)は95% PPV/5% OHPPVであり、(c)は90% PPV/10% OHPPVである。薄いスピンドルコート試料の吸収スペクトルで観察されるより高いバンドギャップエネルギーの説明は以下の如くである。すなわち、ジメチルパラーフェニレンおよび隣接したビニレン単位のSP²-π軌道を平面から抜けるメチル基とビニルプロトンとの立体相互作用によるか、酸触媒作用下の転化の不存在においては、2.5-ジメチルパラーフェニレンビニレンおよびパラーフェニレンビニレンへのメトキシ前駆体からのメトキシ脱離基の脱離が不完全であり、その結果、コポリマー構造が未転化の非共役前駆体単位により互いに分離された共役部分を含有することのいずれかによるか、あるいは両方の組み合わせにより、形成したままのコポリマーは共役の分離部分を含有するからである。

本発明者は、ガラススライド上にスピンドルコートされた10%ジメトキシ-PPV/90% PPV前駆体はポリマーよりなるフィルムの一端を熱処理前に(約4mmの幅の)蒸着アルミニウム細片により(約2.5cm²/平方cm)キャビングすることにより、熱転化中に該フィルムから放出された酸のうちのいくらかを捕獲した。次いで、前駆体を上記のように加熱して厚さ100nmのフィルムを残し、希硫酸酸化ナトリウムを使用してアルミニウムを除去した。アルミニウムを予め被覆されている領域(オレンジ色)と、アルミニウムが存在しなかった領域(黄色)との間で色のはっきりした違いがあった。これらの両領域についての光吸収スペクトルを

第16図に示してあり、この図から、アルミニウムで予め被覆した領域については、約0.2eVの赤色の方へのバンドギャップの偏移があることがわかる。これらの両領域についてのホトルミネッセンススペクトルを第17図に示してある。これは同じポリマーフィルムの異なる領域における共役程度を評価してこれらの異なる領域から異なる発光色を生じるようにすることを示している。

エレクトロルミネッセンス(EL)構造体の作型

EL装置の構造体は発光領域のいずれかの側に2つの電極を必要とする。ここに示す例では、透明な基板に一連の層を蒸着することにより装置を作製したが、他の構造体も、ポリマーフィルムの平面内にパターン化することにより活性(すなわち、発光)領域を定めて、製造することができる。電極材料の選択は、ポリマーフィルムへの電荷キャリアの効率的な注入を達成する必要性により定められ、好ましくは負および正の電極としてそれぞれ電子および正孔を注入する材料を選択するのが望ましい。国際特許出願第PCT/GB90/00584号(公開第PCT/WO90/3149号)においては、発光層としてPPVを使用し、負電極としてアルミニウム、非晶質シリコン、銀/マグネシウム合金を選択し、正電極として導電性樹脂を有するアルミニウム、金およびインジウム酸化物を選択することが記載されている。これらの組み合わせの多くは満足すべきものであるとわかった。コポリマーの多くの異なる組成を検討したこの特許の開示においては、接触層の選択としては、一般に便宜上、負電極用にアルミニウム、正電極として酸化物樹脂を有するアルミニウムを選択した。また、負電極としてカルシウムを使用し、正電極としてインジウム/ズズ酸化物を使用した。この組み合わせで得られる結果が、電極材料の他の選択で予期される挙動を良好に示すことが期待される。

この作業に使用されたすべての装置について使用された手順は下記のごとくである。

(a) プロパン-2-オール浴液における透明なガラス基板(露微鏡のスライド)。

(b) 標準の真空蒸発炉(ベース圧力 2×10^{-6} bar)におけるアルミニウムの蒸着によりアルミニウム底部接触子を蒸着。通常、1mm幅の4つの細片を蒸着

し、アルミニウムフィルムの厚さを選択して導電性だが半透明なフィルム(9~12 nm)を得た。次いで、アルミニウムを室温で空気にさらして表面酸化物被膜を形成した。

(c) ダイナーパート (Dyna-Pert) PRS14B スピンコータを使用してスピニングによりメタノール浴槽から前駆体ポリマーを付着した。これは、2000回/分の回転速度で溶液キャビネット内で行い、50~150 nmの厚さ範囲のポリマーフィルムを製造した。

(d) 前駆体を熱処理して共役ポリマーに転化した。これはアルゴン雰囲気クローブガス内の真空引きオープン (ベース圧力 10^{-6} bar) で行った。使用した熱処理は 220°Cまでの加熱が30分、220°Cでの加熱が2時間と5時間との間、室温までの冷却が3時間であった。

(e) 1 nm 厚の細片を 90°だけ回転させた以外は上記項 (b) と同様にしてアルミニウム頂部接触子の蒸着を行って、各々 1 nm の計16個の独立してアドレス可能な装置を得た。アルミニウムの厚さは代表的には、良好な位置を確保するために、且つ隙間に装置の活性部品に近づけないようにいくらかの封じ込めをもたらすために 50 nm であった。

装置の測定

プログラミング可能な電圧源 (キートリ (keithley) モデル230) を使用して底面接触子 (表面酸化物被膜付きアルミニウム) に正のバイアスを印加した。頂部接触子とアースとの間に接続されたキートリ (keithley) モデル195 DVM によって、装置を通る電流を測定した。面積の大きいシリコン光電池 (活性面積 1 cm²、ラジオスペア (Radio Spares) カタログ第 RS 303-674 号) で光出力を測定した。

PPV ホモポリマーと、90%パラーフェニレンビニレン/10%2,5-ジメトキシ-パラーフェニレンビニレン前駆体単位から合成された前駆体ポリマーのスピニングコート膜フィルムの真空中における熱転化により得られたコポリマーと、90%パラーフェニレンビニレン/10%2,5-チエニレンビニレン前駆体単位から合成された前駆体ポリマーのスピニングコート膜フィルムの真空中における熱転化により得られたコポリマーと、90%パラーフェニレンビニレン/10%2-メトキシ-

5-(2'-メトキシベンチロキシ)-パラーフェニレンビニレン前駆体単位から合成された前駆体ポリマーのスピニングコート膜フィルムの真空中における熱転化により得られたコポリマーとの代表的結果を、電流対電圧および光出力対電圧特性を示す第10図、第11図、第12図、第20図および第21図に示してある。第10図においては、底部接触子の厚さは 110 nm であり、頂部接触子の厚さは 1300 nm であり、エレクトロルミネッセンス層の厚さは 900 nm である。第11図においては、対応する厚さの値は 120 nm、1000 nm および 1450 nm であり、第13図においては、対応する厚さの値は 190 nm、1370 nm および 1070 nm である。すべての装置に同様な電流対電圧特性が見られ、電流注入のための閾電圧は約 25~40 V である。また、電流と光出力との間におおまかな線形関係が見られた (これにより装置の効率がこのプロットの勾配により簡単に特徴付けられる)。

光出力がコポリマーの選択に伴って強く変化し、また PPV ホモポリマーの効率に対して測定した場合、コポリマーの幾つかが非常に強く高められた効率を示すことがわかる。量子効率の変化は、PPV および PDMOPV への前駆体間で、PPV および PTV への前駆体間で、PPV および PDMOPV への前駆体間で、並びに PPV および IMP-PPV への前駆体間でそれぞれ形成された前駆体コポリマーのスピニングコート膜フィルムの真空中での熱転化から得られたコポリマーについて実際に測定したものとして (光検出器中の電流/E-L 層を通過する電流として) 第13図、第14図、第15図および第31図に示してある。プロットは多段の装置についての幾つかのデータを示しており、同じ名目上の組成よりなる装置間に明らかなばらつきがある。これは、非一様な厚さ、物理的なダスト粒子等のような装置における不均質性に起因し、各組成での効率のより良好な値は E-L 層の本来の導動の実の表示を示すものと考えられる。PPV/PDMOPV コポリマーは PDMOPV が 5~15% の範囲で効率の非常に大きな向上を示し、10% で最も良好な結果を示し、この場合、PPV について得られたもの以上の向上は約 50 の係数で得られるものである。PPV/PTV コポリマーはこのような導動を示さない。これは、「ボリ(2,5-チエニレンビニレン)における光励起」 (A.J.b プラセッテ (Brassette)、N.P. コラネリ (Colaneri)、D.B.C. ブラッドリー (Bradley)、R.A. ローレンス (Lawrence)、R.I. フリーエンド (Friend)、H. ムラタ (Murata)、S. トキト (Tokito) および S.

サイトウ (Saito) 等、Phys. Rev. B 41、10586 (1990) におけるようなホモポリマーで見られるホタルミネッセンス (10^{-3} より小さいまたはその程度) についての非常に低い量子収率に匹敵し得る。PPV/PDMOPV の場合、PPV ホモポリマー以上の向上が 10% PDMOPV で見られるが、変化は PPV/PDMOPV コポリマーの場合ほど著しくはない。

90/10% PPV/PDMOPV コポリマーについて得られたここに示す装置の最大の測定効率は 10^{-3} % に近い。装置における E-L 層の実効率を得るには、光検出器の効率 (50%) に対して、E-L の蛍光効率 (24%) および A-I 半透明鏡の光透過率 (30%) を修正する必要がある。これらの係数を含む場合、このような装置における E-L 層の実効率が 0.3% 位に高い。この値は他の物質で作製された E-L 層の性能と比較して非常に優れている。

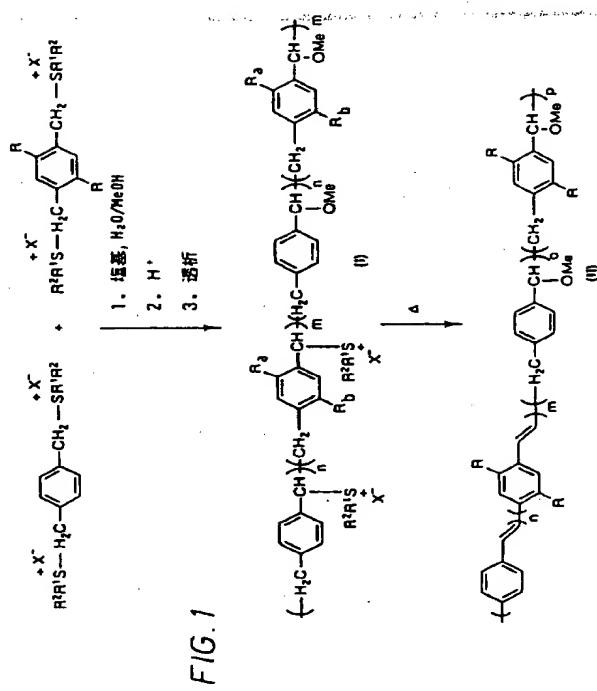
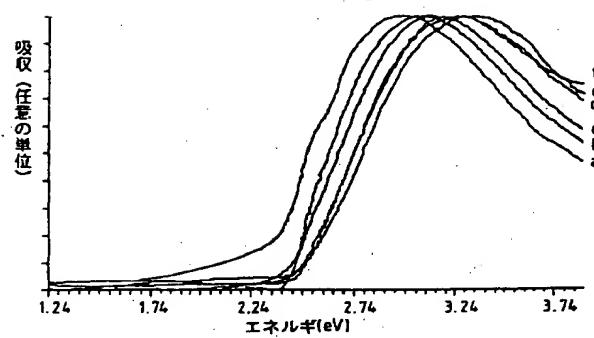
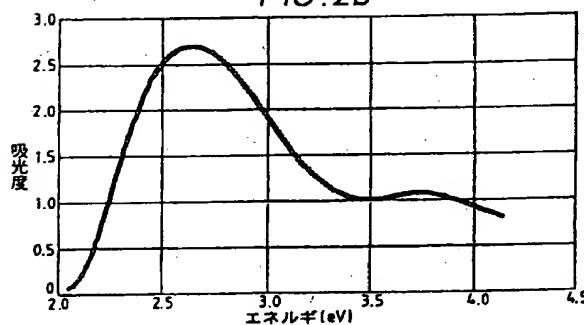
P-L および E-L が、單一のポリマーフィルムについて記述された発光の類似性により立証されるように、ポリマーにおける同じ励起状態に起因するので、P-L および E-L についての効率間の対応性がおおまかに期待される。しかしながら、後述のように、いくらかの相違がある。

ルミネッセンスについての効率は、一部、物質の固有特性であり (すなわち、すべての試料について同じ値を有し)、おそらく試料の実際の形態および試料に対する界面の性質にも依存している。かくして、E-L 構造体用に使用される複数フィルムにおいては、ポリマーフィルムと電極材料との間の界面への励起状態が移動する結果、励起状態の非放射崩壊が起こり、かくしてルミネッセンスについての効率がその固有値より低く低下することが予期されるだろう。その場合、コポリマーにおける励起状態の運動を制限することによる効率はポリマーの固有特性を向上させることにより、且つ界面領域への励起状態の運動を増じることにより量子収率を向上させることである。かくして、コポリマーのうちの幾つかのもののが E-L において測定された量子収率の向上は非常に大きい ($\times 50$)、P-L についての収率を向上させる係数よりかなり大きい。

2種またはそれ以上の異なるモノマー単位よりなるコポリマーにおいて達成される、最高被占エネルギー頭位と最低空エネルギー頭位との間の半導体エネルギーギャップの局部度四の使用により、共役コポリマー-エレクトロルミネッセンス構造体

において特に効率的な光発を達成するための設計技術および製造方法を説明した。エネルギーギャップの範囲は、個々のホモポリマー形態において異なるエネルギーギャップを有する化学的に異なるモノマーを、コポリマー構造体において、使用することにより達成される。エネルギーギャップの変調効率は、ボテンシャルエネルギー最小であり、且つ接触層から電子およびホールを注入することにより生じられる励起子状態を閉じ込めるように作用する局所領域を生じることである。この閉じ込めは、励起子がそれらの初期の発生に引き続いて非放射的再結合状態へ移動する機会を減じることにより励起子を効率的に放射的に再結合するのに有利であり、かくして高いエレクトロルミネッセンス収率をもたらす。

この記載のコポリマーは加工し難く、一般溶媒に不溶であり、分解温度未満の温度で不融性であり、あるいは該種の有機溶媒に可溶である。

*FIG. 2a**FIG. 2b PMPV吸収スペクトル**FIG. 3a*

Photoluminescence (PL) spectrum of PMPV. The x-axis is labeled "波長/nm" and ranges from 450 to 800. The y-axis is labeled "ルミネッセンス(a.u.)" (Luminescence (a.u.)). The curve shows a single peak at approximately 550 nm.

FIG. 3b

Photoluminescence (PL) spectrum of PMPV. The x-axis is labeled "波長/nm" and ranges from 500 to 800. The y-axis is labeled "ルミネッセンス(a.u.)" (Luminescence (a.u.)). The curve shows a single peak at approximately 600 nm.

FIG. 4a

Photoluminescence (PL) spectrum of PMPV. The x-axis is labeled "波長/nm" and ranges from 450 to 800. The y-axis is labeled "ルミネッセンス(a.u.)" (Luminescence (a.u.)). The curve shows a single peak at approximately 550 nm.

FIG. 4b

Photoluminescence (PL) spectrum of PMPV. The x-axis is labeled "波長/nm" and ranges from 450 to 800. The y-axis is labeled "ルミネッセンス(a.u.)" (Luminescence (a.u.)). The curve shows a single peak at approximately 600 nm.

-14-

FIG. 5a

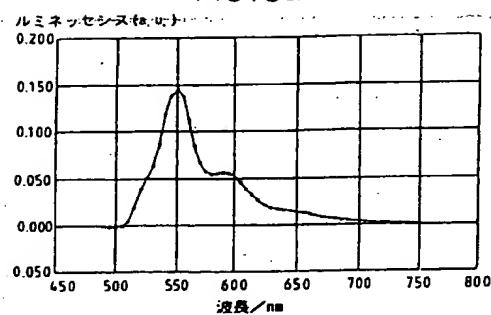


FIG. 5b

210390 PMPV11

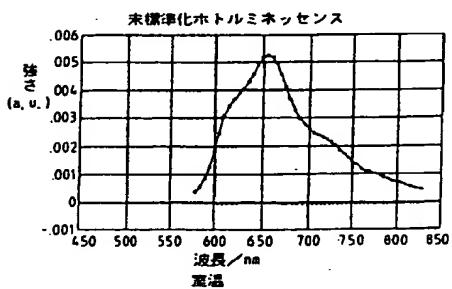


FIG. 6

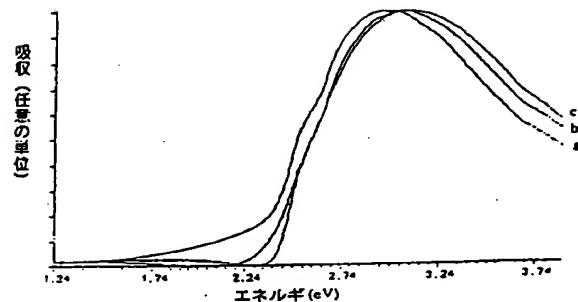


FIG. 7a

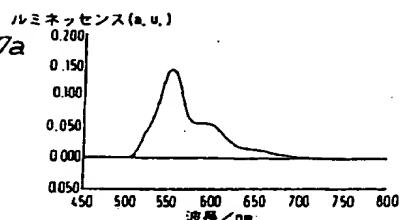


FIG. 7b

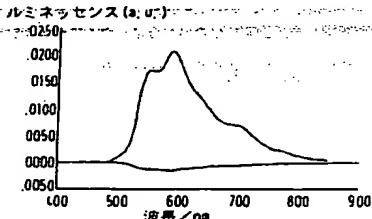


FIG. 7c

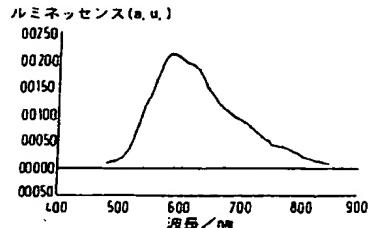
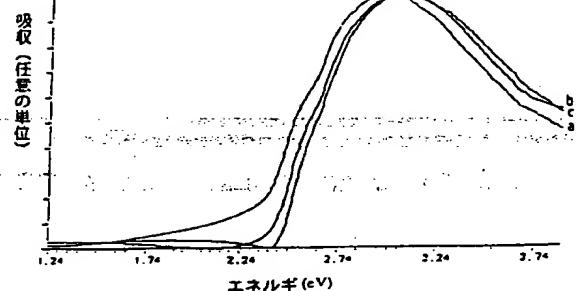


FIG. 8



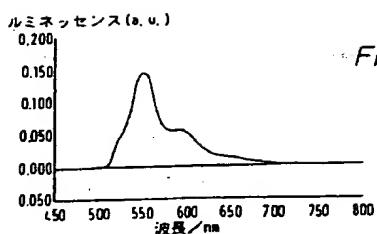


FIG. 9a

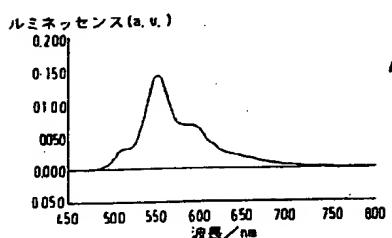


FIG. 9b

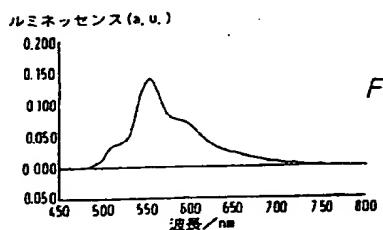


FIG. 9c

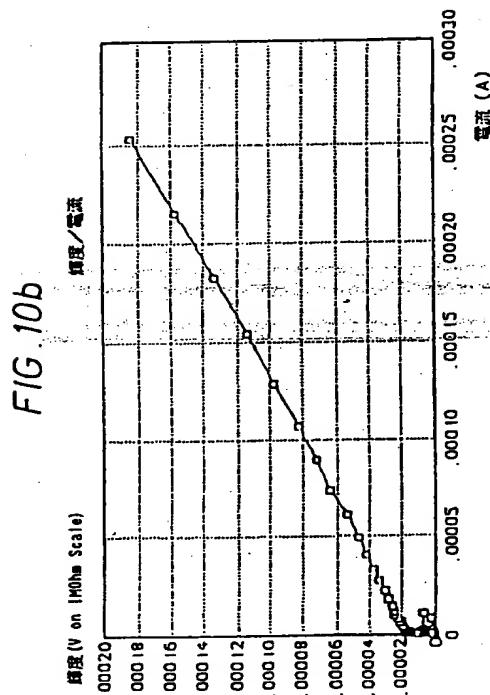


FIG. 10b

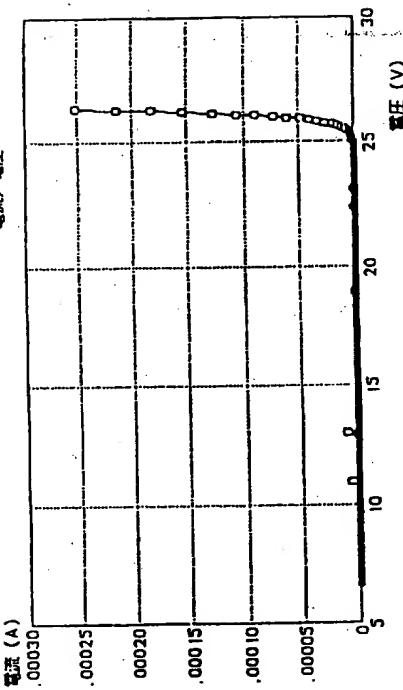


FIG. 10a

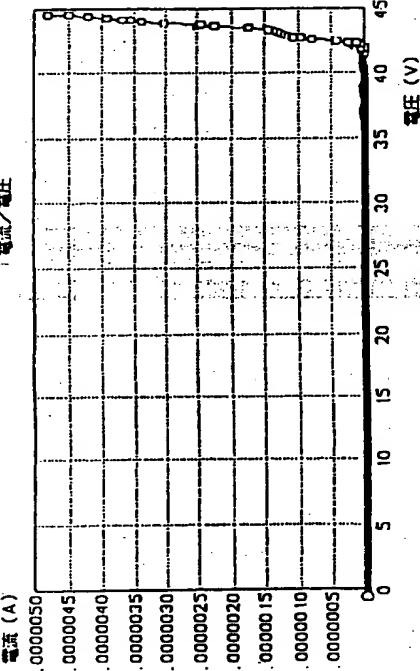


FIG. 11a

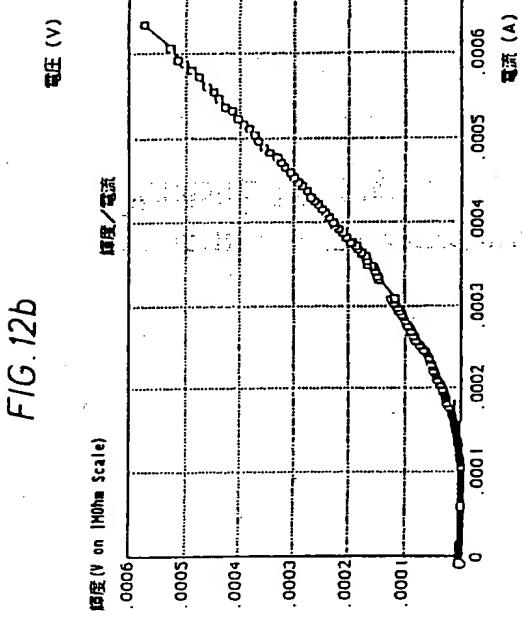


FIG. 11b

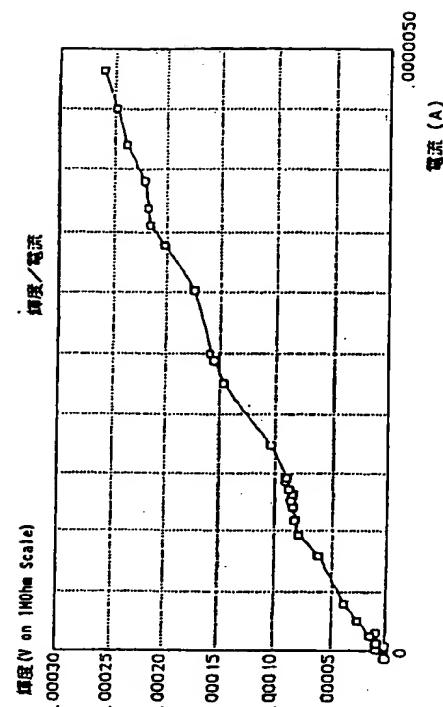


FIG. 12b

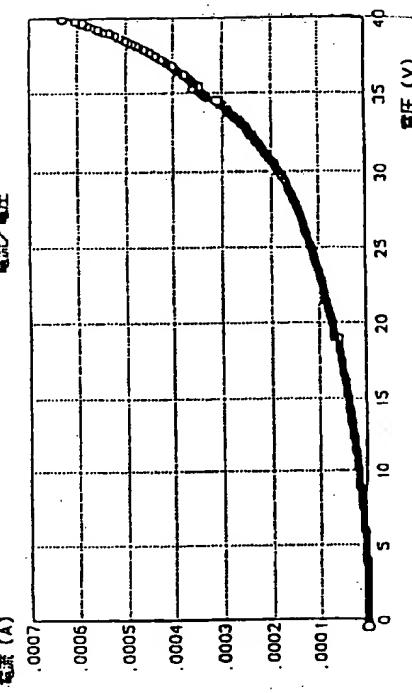
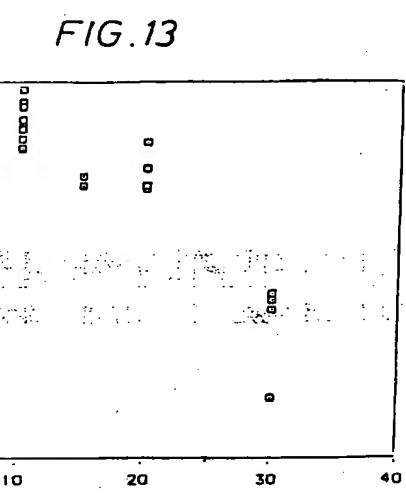


FIG. 12a



PPVおよびジメトキシPPVのランダムコポリマーの
エレクトロルミネッセンス電子収率

FIG. 14

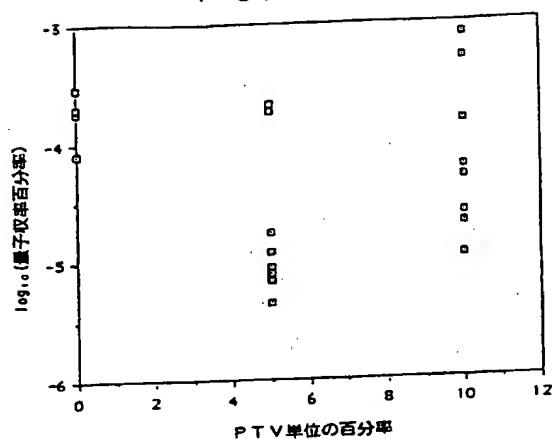


FIG. 15

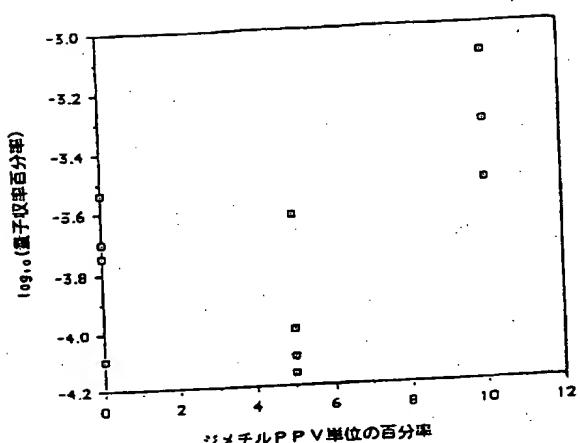


FIG. 16

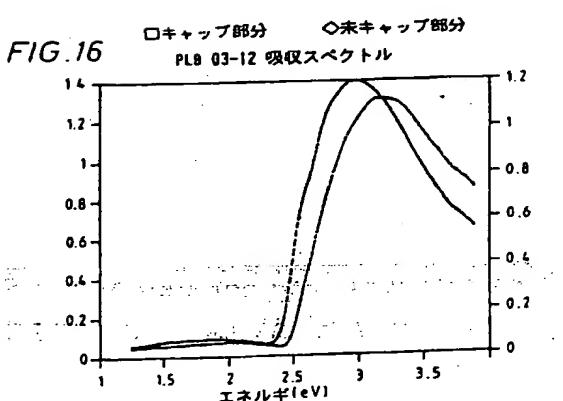


FIG. 17

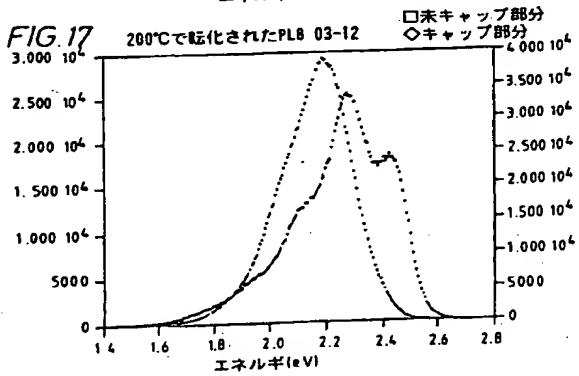


FIG. 18

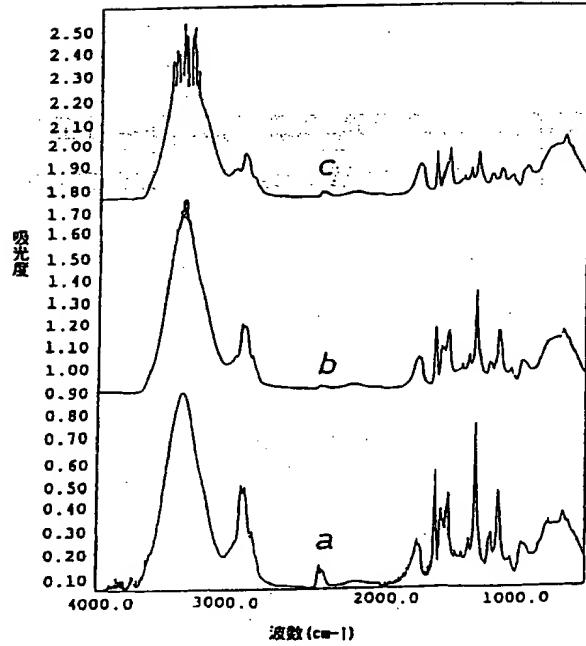


FIG. 19

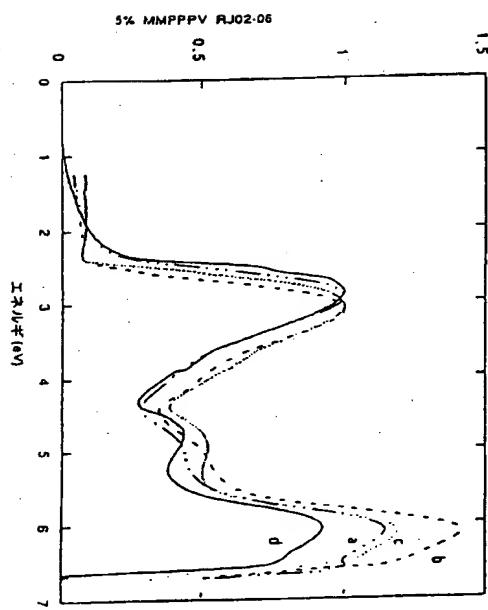


FIG. 20

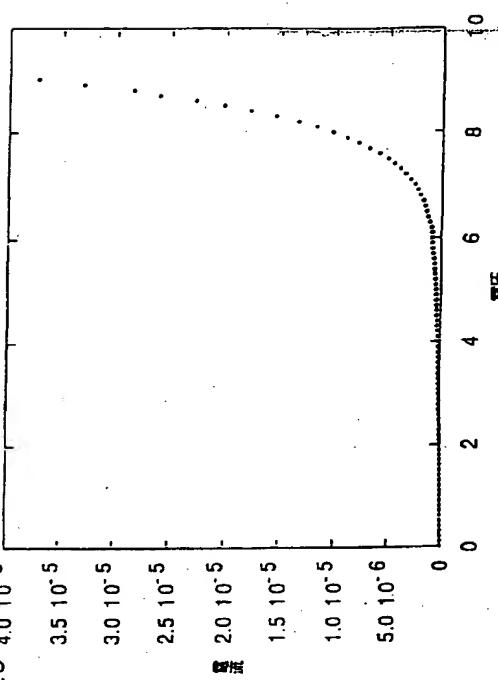


FIG. 21

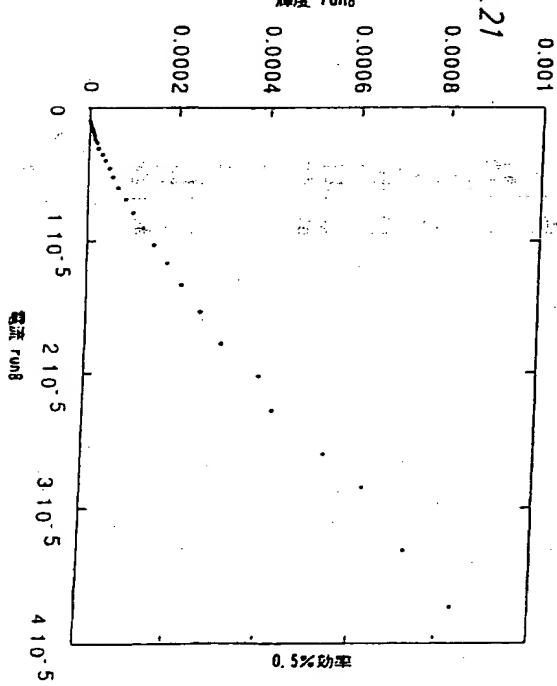
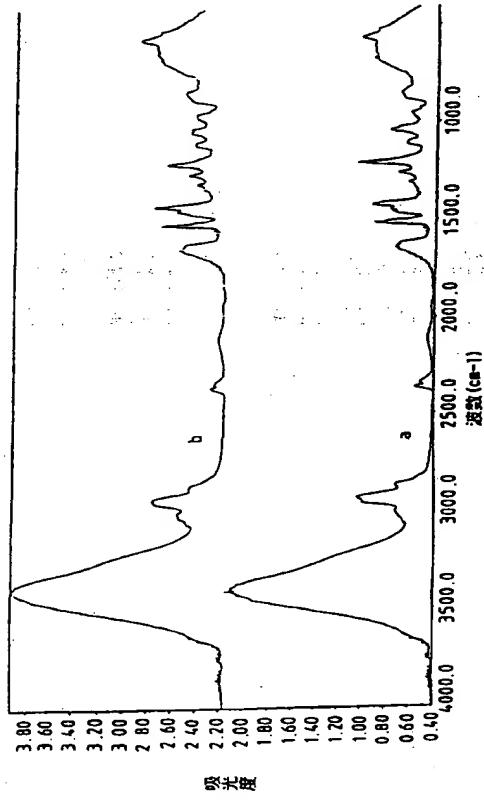


FIG. 22



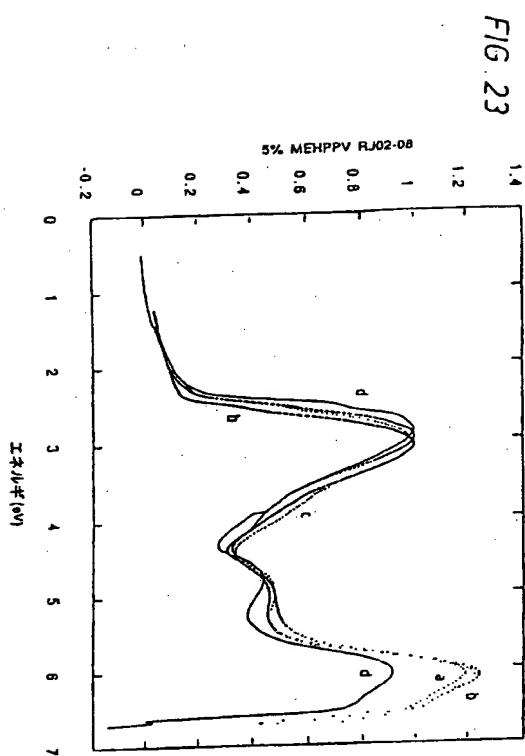


FIG. 25

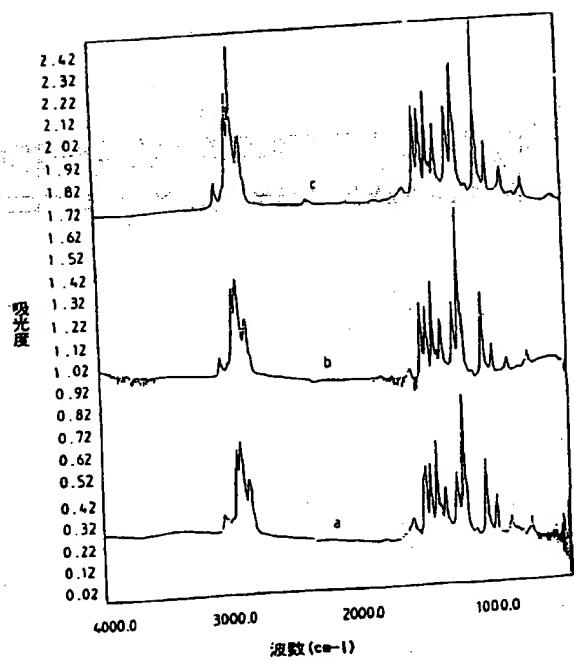


FIG. 24

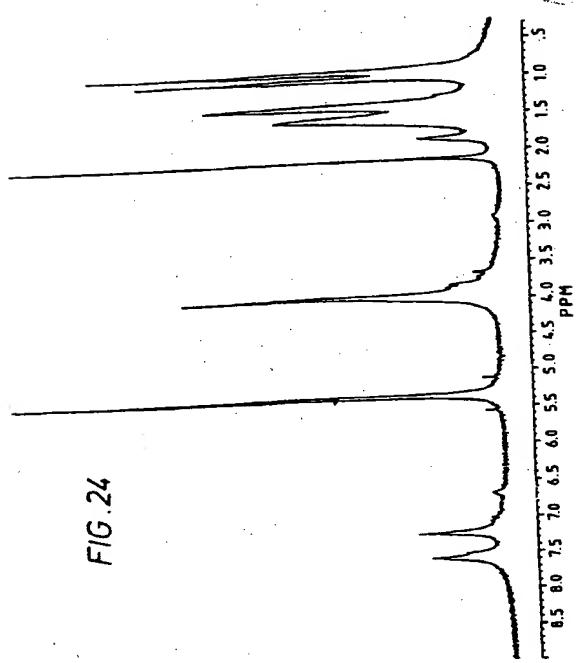


FIG. 26

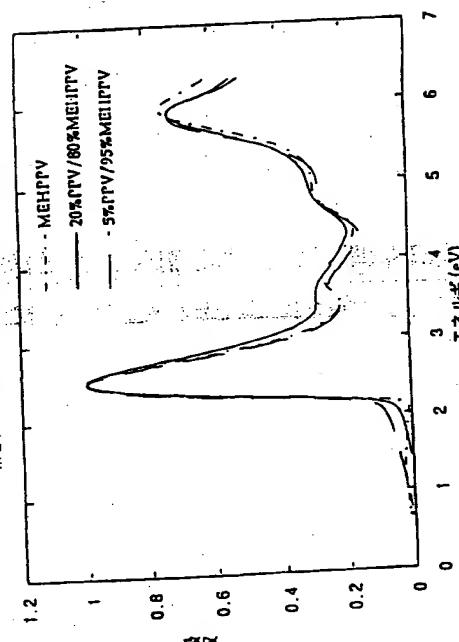


FIG. 27a

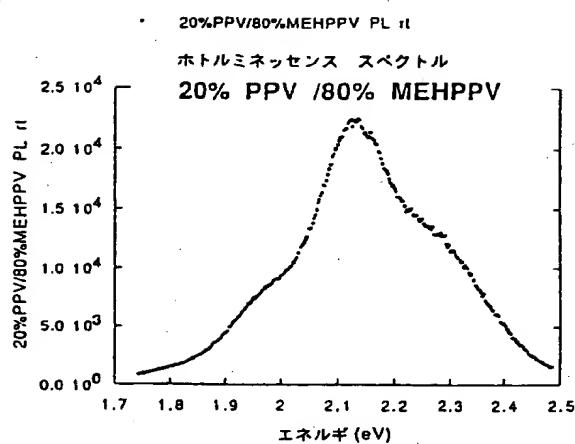


FIG. 27b

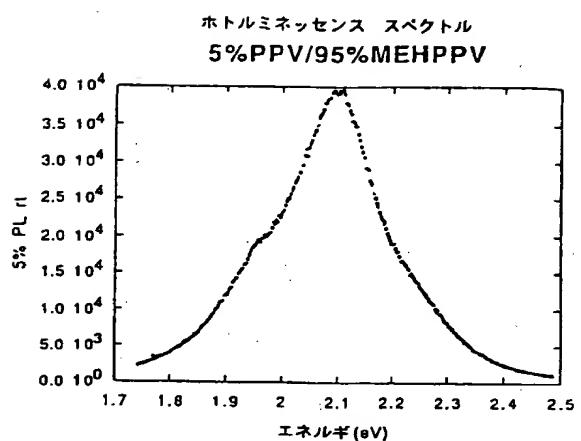


FIG. 28a

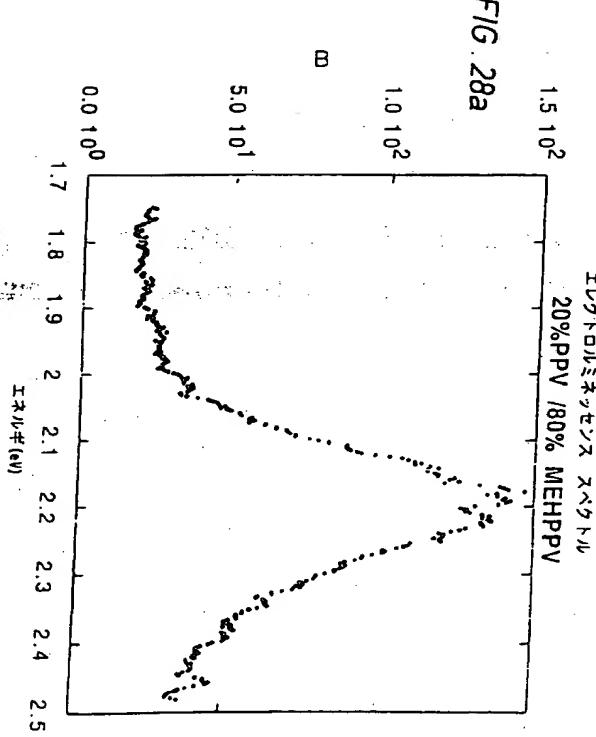


FIG. 28b

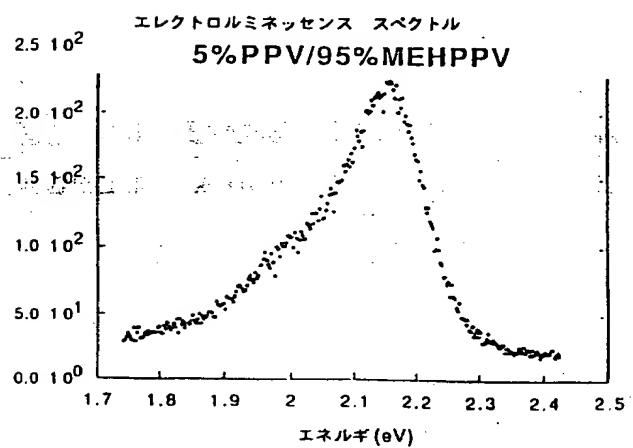


FIG. 29a

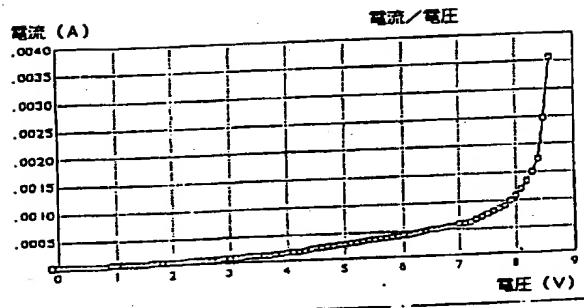


FIG. 30a

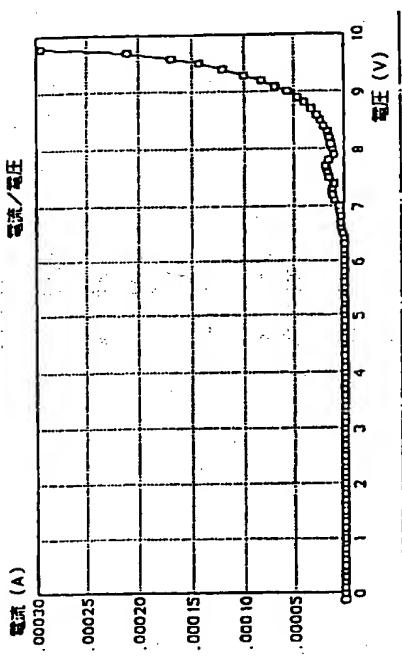


FIG. 30b

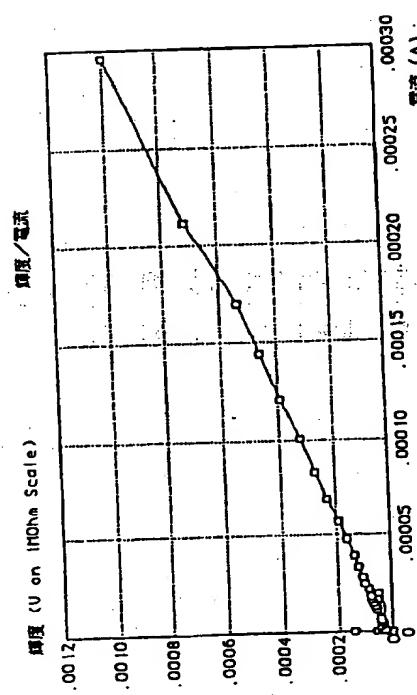


FIG. 29b

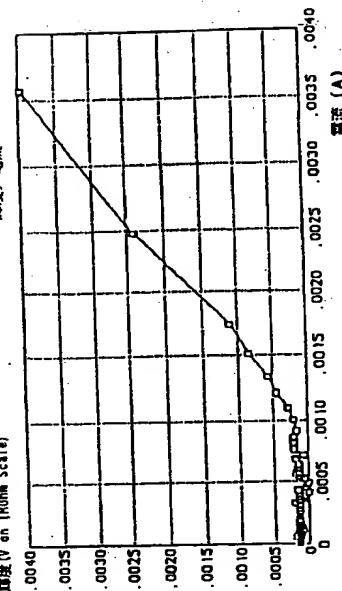


FIG. 31

電子吸收

MMPPPVC ポリマー

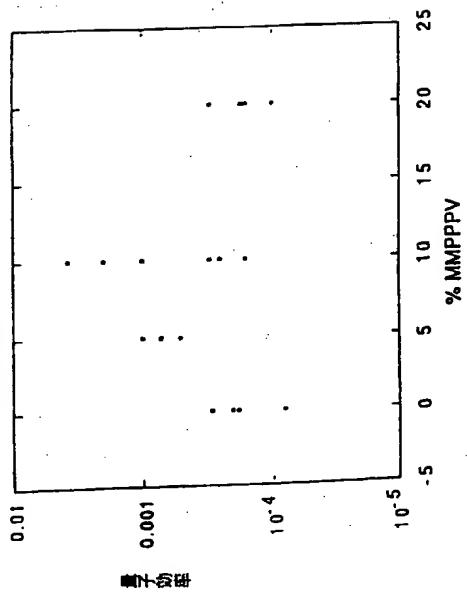
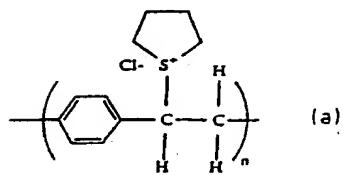
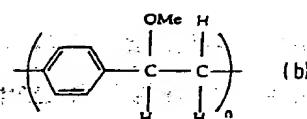


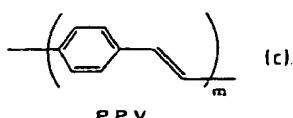
FIG. 32



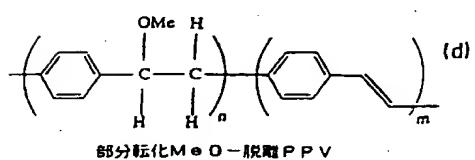
THT-脱離PPV前體



MeO-脱離PPV前體



PPV



部分転化MeO-脱離PPV

FIG. 31a

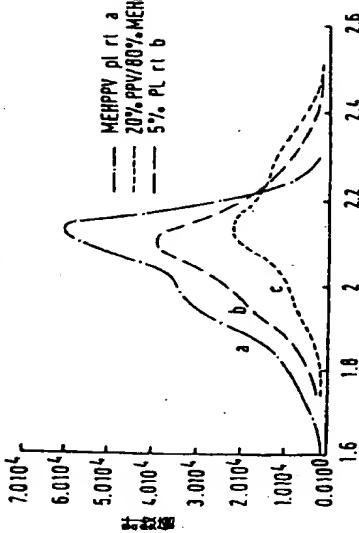
METHPPV5%PPV/95%MEHPPV20%PPV/80%MEHPPV
の重温でのホタルミネッセンス

FIG. 33

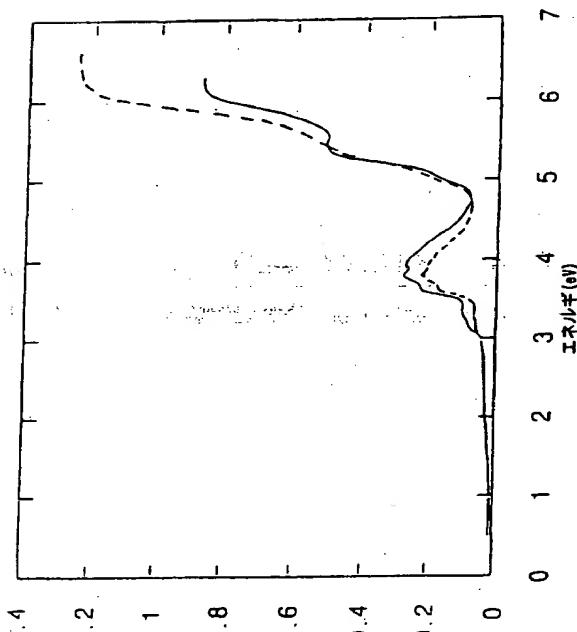


FIG. 34

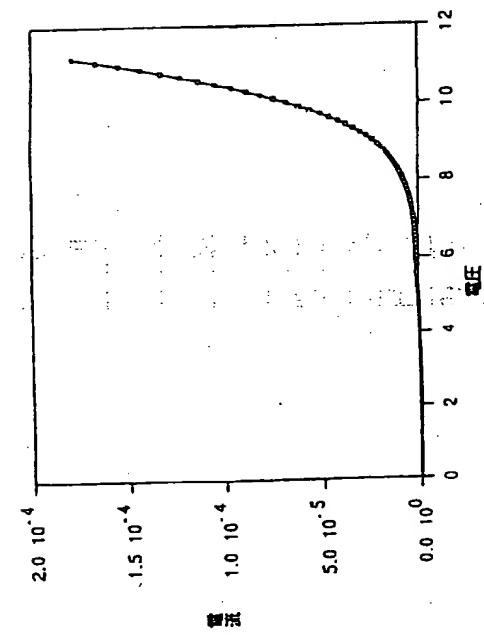


FIG. 36a

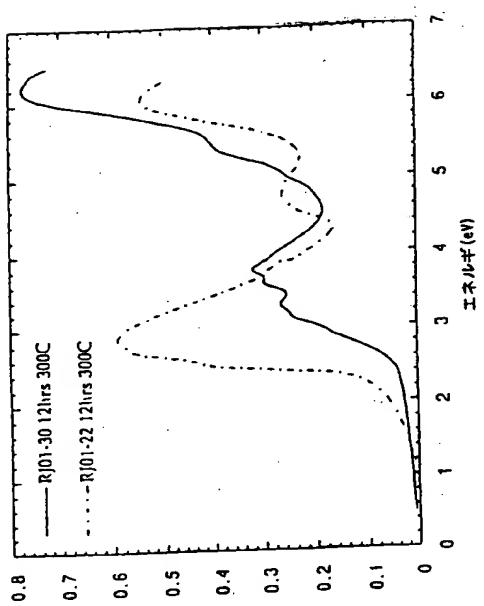


FIG. 34

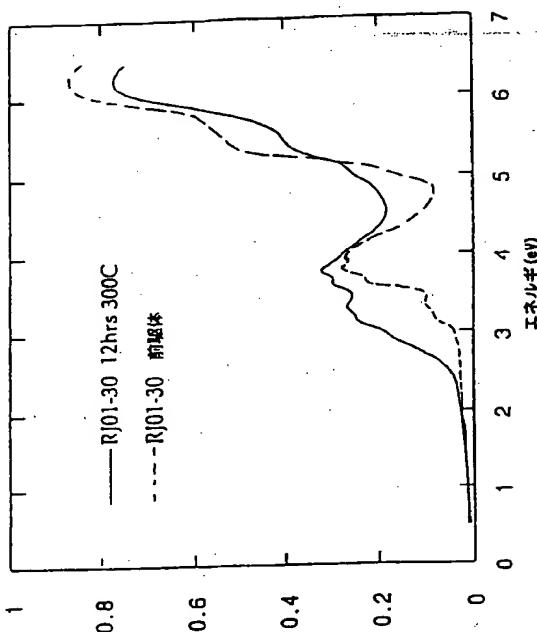


FIG. 35

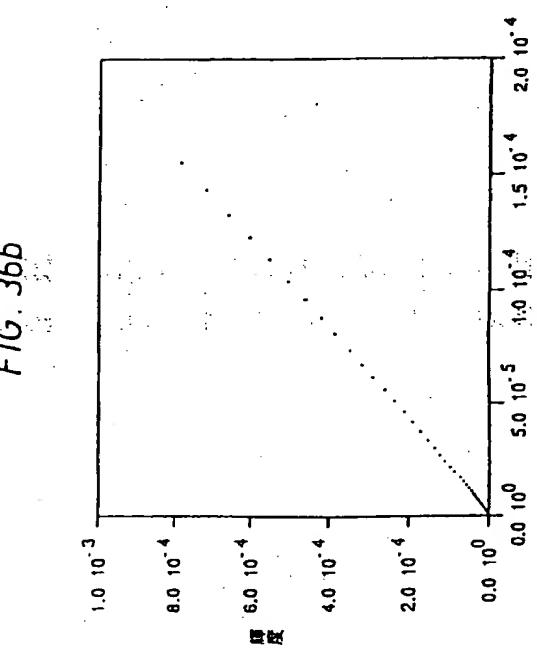


FIG. 36b

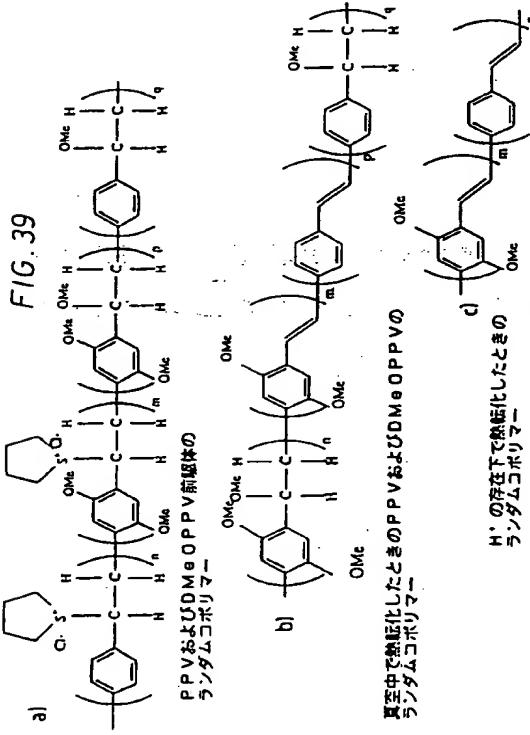
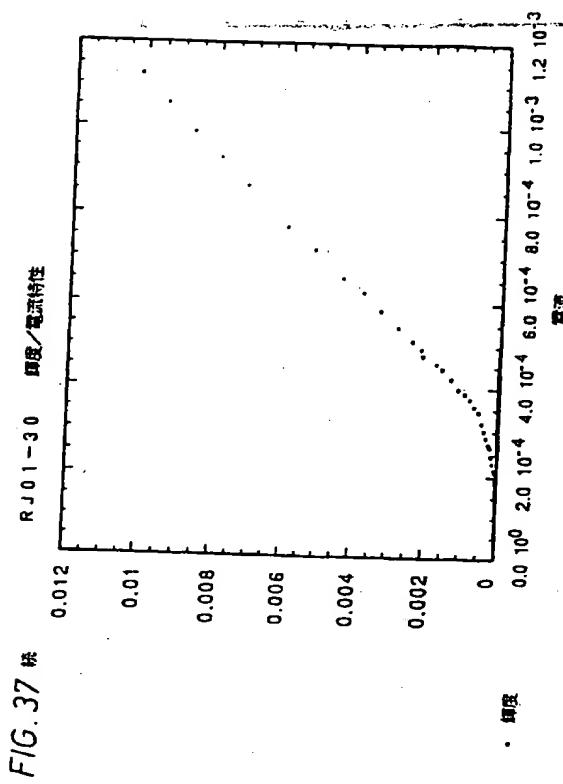
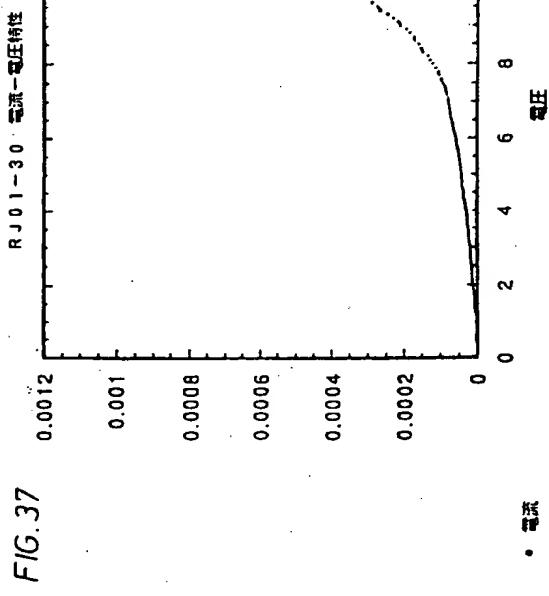
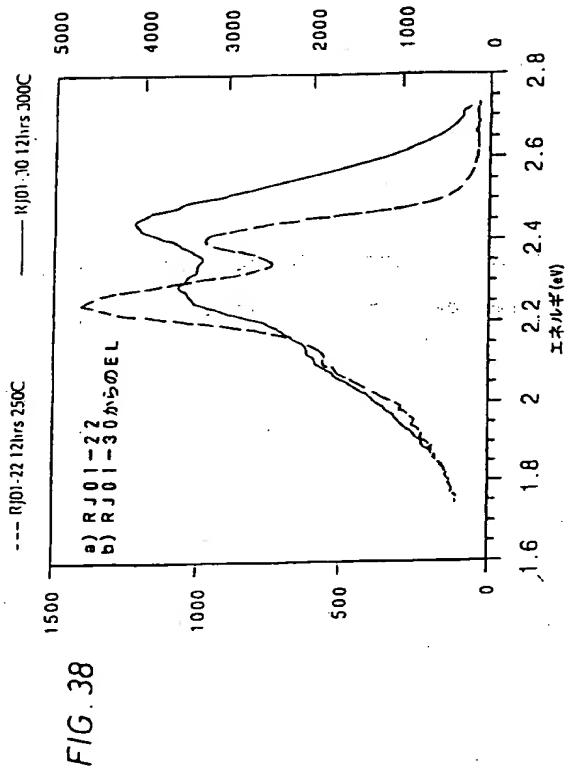


FIG. 41

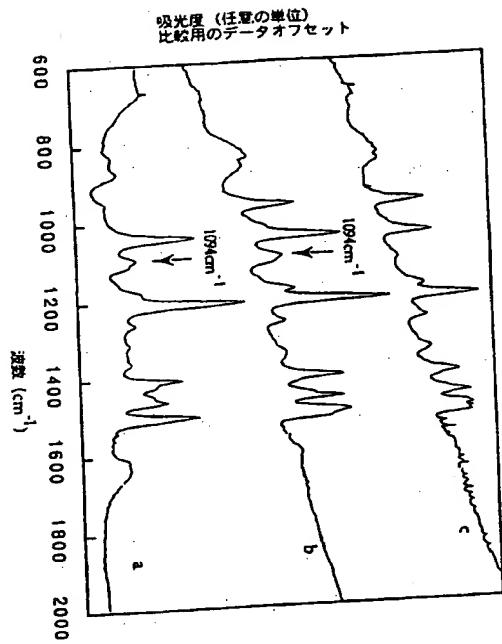


FIG. 40

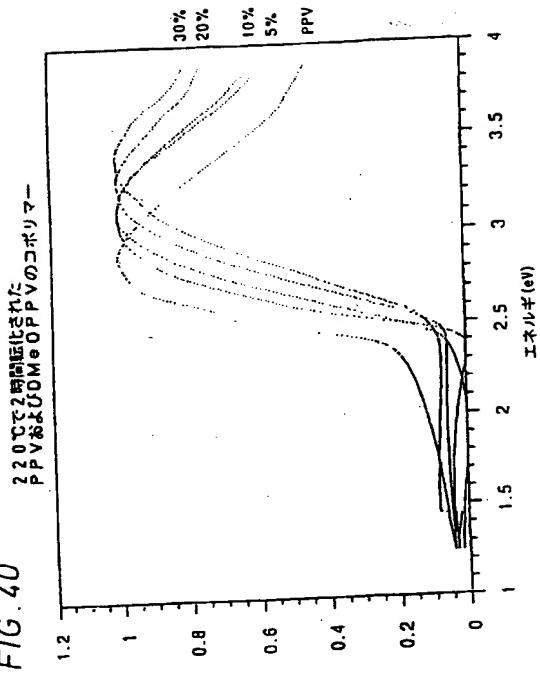


FIG. 42

ジンク-PPVおよびUPPV
のランダムコポリマーの前駆体

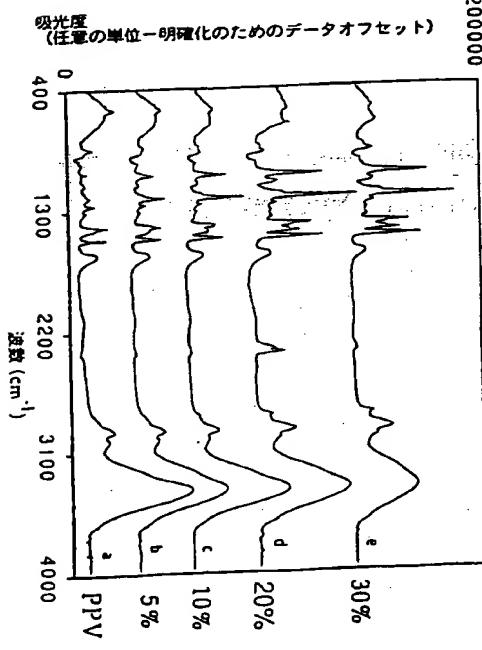
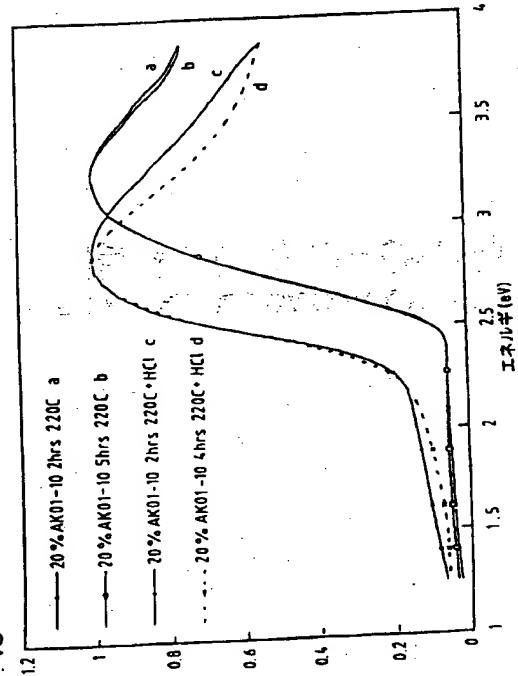
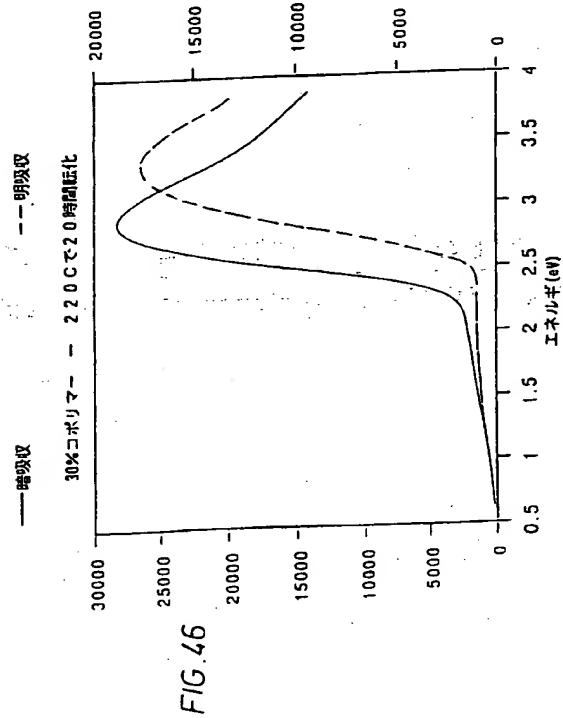
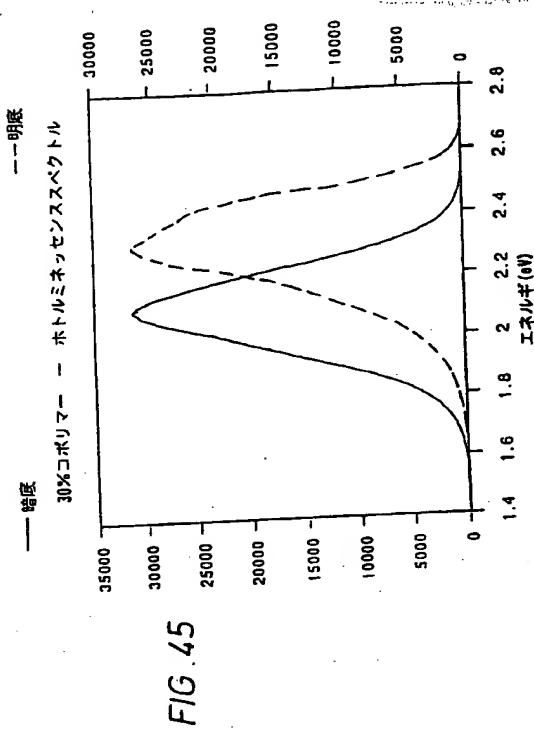
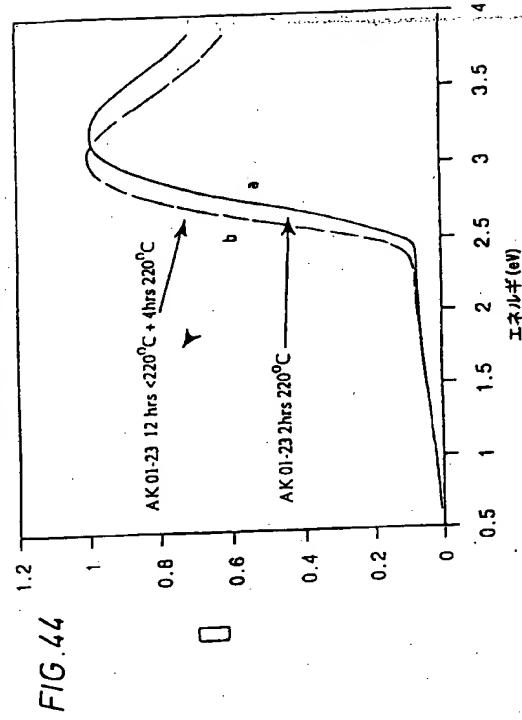


FIG. 43

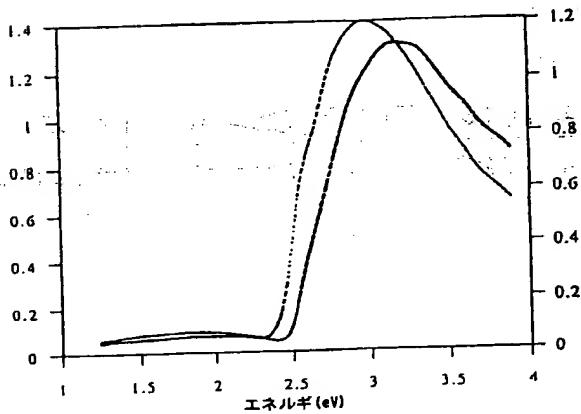




——— 明吸収
——— 暗吸収
——— バンドギャップを調整するために
異なる条件で熟成された30%コポリマー



— 明吸
— 暗吸
30%コポリマー — ホトルミニセシソスベクトル



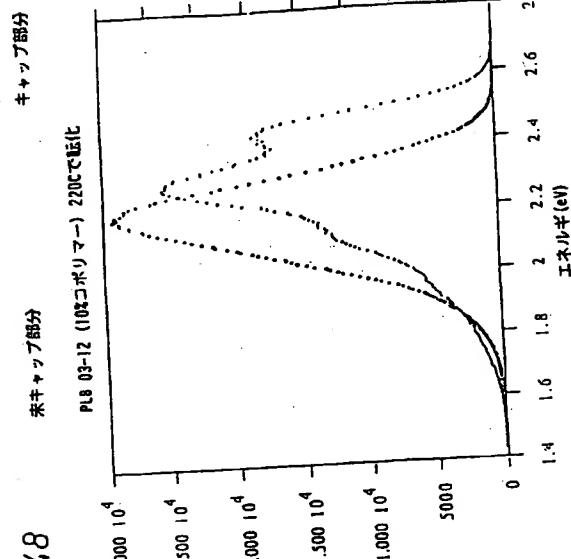
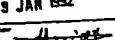


FIG. 48

未キヤクア部分

キャラクターパート

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		International Application No.	
(Indicate in International Classification CPC) or in both National Classification and CPC		PCT/GB 91/01420	
Int.Cl.5 H 05 B 33/14	C 08 G 61/02	C 08 G 61/12	H 01 B 1/12
II. FIELDS SEARCHED			
Classification System		Wherein Classification Standard	
Classification System	Classification Standard		
Int.Cl.5	C 08 G	H 01 B	H 05 B
Dissimilarly classified other than International Classification in the Classifications which Overlays are included in the Fields Searched*			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*			
Category 1 Cited as References, with indication, in the International Classification of the normal postage ¹⁾			Reference to Class No.
A	POLYMER BULLETIN, vol. 21, no. 4, April 1989, (Weidenberg, DE), M.-R. SHIM et al.: "Electrical conductivity of polyblends of poly(1,4-phenylene vinylene) and poly(2,5-dimethoxy-1,4-phenylene vinylene)", pages 409-413		
A	US.A.4900782 (C.-C. HAN et al.) 13 February 1990		
A	JOURNAL OF MOLECULAR ELECTRONICS, vol. 4, no. 1, January 1988, (Chichester, GB), R.H. FRIEND: "Optical investigations of conjugated polymers", pages 37-46 (cited in the application) /-/		
IV. CERTIFICATION			
Date of the Annual Conference of the International Bureau	Date of mailing of the International Search Report		
15-11-1991	15 JAN 1992		
International Searching Authority	Signature of Assistant Officer		
EUROPEAN PATENT OFFICE			
Mine N. KUIPER			

SEARCHED		SERIALIZED	INDEXED	PCT/GB 91/01420
JULY 1991		CONTINUED FROM THE SECOND SHEET		
		CHINESE STATE INTELLIGENCE BUREAU, BEIJING, CHINA		
CATEGORY	REF ID	CHOICE OF DOCUMENTS, WITH REFERENCES, WHICH APPERTAIN TO THE ABOVE SUBJECT	REF ID	REF ID
A		Chemistry Letters, no. 7, 1988, (Tokyo, JP), T. NORIJI et al.: "Synthesis of poly(2,5-dimethyl-p-phenylene) film through a new precursor polymer". Pages 1201-1204 (cited in the application)		
A		DE A, 3704413 (DIRECTOR-GENERAL OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, TOKIO) 20 August 1987		
A.		EP A, D182548 (THE BRITISH PETROLEUM CO. P.L.C.) 26 May 1986		
A		US A, 3621321 (D.F. WILLIAMS et al.) 16 November 1971		

フロントページの続き

(72) 発明者 ホルムズ アンドリュー
イギリス国、ケンブリッジ シービー2
2エイエル ニュートン ロード 19
(72) 発明者 ブラッドリー ドナル ドナット コーナ
一
イギリス国、ケンブリッジ エスジー8
5オーティー ニューウィンポール ケン
ブリッジ ロード 48
(72) 発明者 クラフト アルノ
ドイツ連邦共和国、ディーー4000 デュッ
セルドルフ カール-ゲッセンーストラー
セ 170

(72) 発明者 パーン ポール
イギリス国、オックスフォード オーエッ
クス1 4ビー エイチ ユニバーシティ
一 カレッジ (番地なし)
(72) 発明者 ブラウン アダム
イギリス国、ケンブリッジ シービー3
9エイエイ グランジ ロード 69 ウィ
ットフィールド ハウス
(72) 発明者 フренд リチャード
イギリス国、ケンブリッジ シービー3
9エルジー バートン ロード 37

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.